





**Aufbau einer Hochdruckapparatur zur absorptionsspektrophotometrischen Untersuchung von Reaktionen, Mikroemulsionen und mizellären Lösungen in flüssigem und überkritischem Kohlendioxid**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV  
Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
**Jürgen Bittner**  
Weilheim  
2002



**Für meine lieben Eltern**

***„Per aspera ad astra”***

***(Seneca)***

Promotionsgesuch eingereicht am:  
Tag des Kolloquiums:

10.06.2002  
23.07.2002

Die Arbeit wurde angeleitet von:

Prof. Dr. G. Schmeer

Prüfungsausschuß:

Prof. Dr. A. Merz, Vorsitzender  
Prof. Dr. G. Schmeer  
Prof. Dr. W. Kunz  
Prof. Dr. J. Sauer

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Mai 1997 bis Mai 2002 am *Lehrstuhl für Physikalische Chemie II (Solution Chemistry)* des *Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie* der Universität Regensburg.

Besonderer Dank gebührt Herrn Professor Dr. Georg Schmeer für seine wissenschaftliche Betreuung, seine stetige Diskussionsbereitschaft und sein immerwährendes Interesse am Fortschritt der Arbeit.

Herrn Professor Dr. Werner Kunz danke ich für die Erteilung des interessanten Themas und die finanzielle Unterstützung.

Die Mitarbeiter der Elektronik- und der Feinmechanikwerkstatt waren durch den Aufbau der Hochdruckapparatur sehr stark in Anspruch genommen. Ihnen allen sei gedankt. Herr W. Zimmer meisterte den größten Teil der elektrotechnischen Arbeiten. Unter den Mechanikern möchte ich ganz besonders Herrn A. Stocker und Herrn R. Wunderlich hervorheben. Sie bewiesen auch bei heiklen Problemstellungen größte Geduld und setzten sich stets mit aller Hilfsbereitschaft für das Gelingen des Projektes ein.

Herr Dr. U. Kensy vom *Lehrstuhl für Physikalische Chemie (Spektroskopie)* an der Universität Regensburg stand bei der Entwicklung des Lichtintensitätsreferenzsystems beratend zur Seite. Dank gebührt ihm auch dafür, daß er das kostenlose Überlassen mehrerer Reflexionsfilter vermittelte.

Herzlich danken möchte ich auch den Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mich durch kompetenten Rat unterstützt haben und die zu einem angenehmen Arbeitsklima beitrugen. Ich denke hier vor allem an meine beiden Laborkollegen Herrn Dr. Peter Sturm und Herrn Dipl.-Chem. Christian Blattner, als auch an meine weiteren Mensa- und Kaffeerundenkameraden.

Bei den betreffenden Studenten (A. Kaiser, K. Kastl, S. Miltschitzky, T. Schaffer, Ch. Trieflinger) des Fortgeschrittenenpraktikums der Organischen Chemie im Wintersemester 1999/2000 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. O. Reiser bedanke ich mich für die organochemischen Synthesen, die Sie für meine Arbeit durchführten.

Mein Dank gilt auch Herrn Dipl. Ing. H. Hilbinger, der auf professionelle Art und Weise verschiedene Entrostungs- und Vernickelungsarbeiten erledigte.

Des weiteren bedanke ich mich bei Herrn PD Dr. Walter Leitner am Max-Planck-Institut für Kohleforschung in Mülheim an der Ruhr und Herrn Prof. Dr. Thomas Scheper vom Institut für Technische Chemie der Universität Hannover sowie bei den jeweiligen Mitarbeitern für die ersten Einblicke in die Hochdrucktechnik, die Sie mir zu Beginn meiner Arbeit dadurch gewährten, daß ich Ihre Apparaturen besichtigen durfte.

Unter meiner Regie wurde in Zusammenarbeit mit der Mechanikwerkstatt der Universität Regensburg im Labor ein Werkzeugbord installiert, um dem lästigen Suchen nach dem richtigen Werkzeug ein Ende zu setzen. Ich widme es zukünftigen Generationen von Diplomanden und Doktoranden, die mit der errichteten Hochdruckanlage arbeiten.

## Fundamentale physikalisch-chemische Konstanten

Bezeichnung	Symbol	Wert	Einheit
Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$\varepsilon_0$	$8,854187817 \cdot 10^{-12}$	$C\ m^{-1}\ V^{-1}$
Avogadro-Konstante	$N_A$	$6,0221367(36) \cdot 10^{23}$	$mol^{-1}$
molare Gaskonstante	$R$	8,314510(70)	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

Referenz: [61]

## Symbole und Einheiten für einige verwendete physikalische und chemische Größen

Symbol	Bedeutung	Einheit
$A$	Fläche	$m^2$
$\alpha$	Polarisierbarkeit	$C\ m^2\ V^{-1}$
$\bar{\alpha}$	Polarisierbarkeitsvolumen	$m^3$
$c$	Konzentration	$mol\ L^{-1}$
$d$	Schichtdicke	$cm$
$\Delta$	Kennung für Differenzgröße	
$E$	Extinktion	—
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient	$L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$
$\varepsilon_r$	relative Dielektrizitätszahl	—
$F$	Kraft	$N$
$I$	Stromstärke relativer Intensitätswert	$A$
$\lambda$	Wellenlänge	$nm$
$M$	Molekulargewicht	$g\ mol^{-1}$
$m$	Masse	$g$
$n$	Stoffmenge	$mol$
$n_D$	Brechungsindex	—
$p$	Druck	$bar$
$R$	elektrischer Widerstand	$\Omega$
$\rho$	Dichte	$g\ cm^{-3}$
$T$	absolute Temperatur	$K$
$\Theta$	Celsius-Temperatur	$^{\circ}C$
$U$	Spannung	$V$
$V$	Volumen	$L$
$V_m$	Molvolumen	$L\ mol^{-1}$
$x$	Molenbruch	—



## Abkürzungen und Akronyme

ABAG	Abfallberatungsagentur
AD	Außendurchmesser, Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter, Analog-Digital
AIBN	Azoisobutyronitril
ANSI	American National Standards Institute
AOT	Aerosol-OT; Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat
API	Application Programm Interface
ArbSchG	Arbeitsschutzgesetz
ASES	Aerosol Solvent Extraction System
BArbBl	Bundesarbeitsblatt
BES	Natriumsalz der N,N-Bis[2-hydroxyethyl]-2-aminoethansulfonsäure
BGB	Bürgerliches Gesetzbuch
BGBI	Bundesgesetzblatt
BSA	Bovine Serum Albumin
CAPS	3-[Cyclohexylamino]-1-propansulfonsäure
CFK	Chlorfluorkohlenstoffverbindungen
CMC	Critical Micelle Concentration
CPU	Central Processing Unit
DC	Direct Current
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DGWK	Deutsche Gesellschaft für Warenkennzeichnung
di-CF4	Natrium-bis(1H,1H-perfluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat
di-HCF3	Natrium-bis(1H,1H,3H-hexafluoro-1-butyl)-2-sulfosuccinat
di-HCF4	Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat
di-HCF7	Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-1-octyl)-2-sulfosuccinat
DIN	Deutsche Industrie-Norm, Deutsches Institut für Normung
DruckbehV	Druckbehälterverordnung
DruckgeräteRL	Druckgeräterichtlinie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DSP	Delphi Super Page
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
ELV	Extraktionslösungsmittelverordnung
EN	Europa-Norm
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
EPROM	Erasable Programmable Read-Only-Memory
ESR	Electron Spin Resonance
FT	Fourier Transform
GAS	Gas Antisolvent
GC	Gas Chromatography
GefÄndV	Verordnung zur Änderung gefahrgutrechtlicher und anderer Vorschriften
GSIOC	Gilson Serial Input/Output Channel
GSG	Gerätesicherheitsgesetz
GSGV	Verordnung zum Geräteschutzgesetz
HB	Härte nach Brinell – Brinellhärte
HDE	Hochdruckextraktion
HDPE	High Density Polyethylen
HEPES	Natriumsalz der N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin-N'-(2-ethansulfonsäure)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Hpm	Hübe pro Minute
HRP	Horseradish Peroxidase
ID	Innendurchmesser
INA	Instrumentation Amplifier
IR	Infrared
ISO	International Standards Organization

LC	Liquid Chromatography, Liquid Crystal
LDPE	Low-Density-Polyethylene
LH	Left-hand
LMBG	Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MES	Natriumsalz der 2-(N-Morpholino)-ethansulfonsäure
MSR	Messen, Steuern, Regeln
NC	normal closed
NLV	Neuartige Lebensmittel- und Lebensmittelzutaten-Verordnung
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NPSM	National Straight Pipe Thread for Mechanical Joints
NPT	National Taper Pipe Thread
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAP	Programmablaufplan
PCA	Precipitation by Compressed Antisolvent
PCB	polychlorierte Biphenyle
PEEK	Polyaryletheretherketon
PFPE	Perfluoropolyether
PFPECOO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat
PFPE-PO <sub>4</sub>	Perfluoropolyetherphosphat
PID	Proportional-Integral-Differential
ProdHaftG	Produkthaftungsgesetz
PTFE	Polytetrafluoroethylen
QELS	Quasi-Elastic Light Scattering
QTH	Quartz Tungsten Halogen Lamp
RAM	Random Access Memory
RESS	Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions
RGBI	Reichsgesetzblatt
SANS	Small Angle Neutron Scattering
SAS	Supercritical Antisolvent
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SCWO	Supercritical Water Oxidation
SFC	Supercritical Fluid Chromatography
SFD	Supercritical Fluid Dyeing
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SFP	Supercritical Fluid Precipitation
SW	Schlüsselweite
TES	Natriumsalz der N-Tris[hydroxymethyl]-methyl-2-aminosulfonsäure
TNT	Trinitrotoluol
TRB	Technische Regeln zur Druckbehälterverordnung
TRD	Technische Regeln für Dampfkessel
Tricine	N-Tris[hydroxymethyl]-methylglycin
TRIS	Tris(hydroxymethyl)-aminomethan
TÜV	Technischer Überwachungsverein
UNC	Unified Coarse Thread
UNEF	Unified Extrafine Thread
UNF	Unified Fine Thread
UNS	Unified Special Thread
UV	Ultraviolet
VDE	Verband Deutscher Elektrotechniker
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VGB	Verein Deutscher Großkesselbesitzer
VIS	Visible
VOC	Volatile Organic Compound

## Inhaltsverzeichnis

I Einleitung.....	1
II Theoretischer Hintergrund.....	4
II.1 Überkritische Fluide .....	5
II.1.1 Das Phasendiagramm eines reinen chemischen Stoffes .....	5
II.1.2 Besondere physikalische Eigenschaften .....	7
II.1.3 Technische Anwendungsverfahren.....	9
II.1.4 Verschiedene Lösungsmittel im Vergleich.....	12
II.2 Überkritisches Kohlendioxid.....	16
II.2.1 Besondere Vorzüge.....	17
II.2.2 Technische Anwendungen.....	18
II.2.3 Nachteile.....	26
II.3 Lösungsstrategien zur Bewältigung des Problems der geringen Löslichkeit polarer und ionischer Substanzen in überkritischem Kohlendioxid.....	28
II.3.1 Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels .....	28
II.3.1.1 Steigerung der Dichte .....	28
II.3.1.2 Beimischung von Modifizierungsmitteln.....	30
II.3.2 Erniedrigung der Polarität des zu lösenden Stoffes.....	32
II.3.2.1 Ionenpaarbildung .....	32
II.3.2.2 Stoffabänderungen.....	33
II.3.2.3 Bildung organometallischer Verbindungen.....	34
II.3.2.4 Komplexbildung .....	36
II.3.2.5 Aufnahme durch inverse Mizellen .....	38
II.4 Tenside und inverse Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid.....	39
II.4.1 Bestimmung einiger Begriffe .....	40
II.4.2 Wassertypen in CO <sub>2</sub> / Tensid / H <sub>2</sub> O-Systemen .....	41
II.4.3 Herkömmliche Tenside.....	43
II.4.4 Besonders geeignete Tenside.....	45
II.4.5 Solubilisation von Biomolekülen .....	56
II.4.6 Anwendungen mizellärer Systeme .....	58
II.5 Komprimiertes Kohlendioxid als Reaktionsmedium .....	60
II.5.1 Reaktionen bei Abwesenheit von Tensiden und Enzymen .....	60
II.5.2 Nichtenzymatische Reaktionen in mizellären Systemen.....	62
II.5.3 Enzymatisch katalysierte Reaktionen.....	66
II.5.3.1 Verwendung freier oder immobilisierter Enzyme .....	66
II.5.3.2 Lipasen und ihre Grenzflächenaktivierung.....	69
II.5.3.3 Katalyse durch in mizellären Systemen gelöste Enzyme .....	70
II.5.3.4 Die Enzymaktivität beeinflussende Faktoren .....	72
II.5.3.4.1 Temperatur und Druck.....	72
II.5.3.4.2 Kohlendioxid, Tenside und Puffersubstanzen als Effektoren .....	74
II.5.3.4.3 pH-Wert.....	76
II.5.3.4.3.1 Reines Wasser im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid .....	77
II.5.3.4.3.2 Pufferlösungen im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid .....	83
II.5.3.4.4 Wassergehalt des Systems .....	90
II.5.3.4.5 Ionenstärke.....	92
II.5.3.5 Möglicherweise industriell interessante Enzymreaktionen .....	94
II.6 Lebensmittelrechtliche Bestimmungen und Toxikologie von perfluorierten Chemikalien .....	98
III Beschreibung der Apparatur .....	101

III.1 Überblick über den Versuchsaufbau und seine Variationen .....	101
III.2 Rechtslage zum Thema Geräte- und Arbeitssicherheit .....	111
III.3 Detaillierte Beschreibungen .....	115
III.3.1 Drucksystem .....	116
III.3.1.1 Autoklavendruckbereich .....	116
III.3.1.1.1 Druckbehälter .....	116
III.3.1.1.1.1 Technische Daten .....	116
III.3.1.1.1.2 Dickwandiger Hohlzylinder .....	119
III.3.1.1.1.2.1 Sichtfenster und ihre Abdichtung .....	120
III.3.1.1.1.2.2 Druckfeste Anschlußmöglichkeiten .....	123
III.3.1.1.1.2.3 Temperaturfühler .....	123
III.3.1.1.1.3 Deckel .....	125
III.3.1.1.1.3.1 Fixierung an Montagegestell .....	127
III.3.1.1.1.3.2 Druckfest gekapselter Rührer mit Keilriemenantrieb .....	130
III.3.1.1.1.3.3 Stromdurchführung .....	134
III.3.1.1.1.4 Flanschverbindung mit Dehnschaftschrauben .....	135
III.3.1.1.1.5 Dichtung zwischen dickwandigem Hohlzylinder und Deckel .....	137
III.3.1.1.1.6 Rühren durch Magnetrührfisch .....	139
III.3.1.1.2 Druckmessung .....	140
III.3.1.1.3 Berstsicherung als Druckentlastungseinrichtung .....	146
III.3.1.2 Gasflasche .....	150
III.3.1.3 Kolbenmembrandosierpumpe .....	151
III.3.1.4 Pneumatisch betriebenes Absperrventil .....	152
III.3.1.5 Vordruckbereich .....	153
III.3.1.5.1 Druckmessung .....	153
III.3.1.5.2 Rückschlagventile .....	153
III.3.1.5.3 Wärmeaustauscher .....	157
III.3.1.5.4 Berstsicherung als Druckentlastungseinrichtung .....	158
III.3.1.6 Injektion .....	159
III.3.1.6.1 Verwendung einer HPLC-Pumpe und eines automatischen Injektionsventils .....	160
III.3.1.6.1.1 Probenschleifenausspülung durch Kohlendioxid aus der Gasflasche .....	162
III.3.1.6.1.2 Probenschleifenausspülung durch Umwälzen des Autoklaveninhalts .....	170
III.3.1.6.1.2.1 Verwendung einer Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson .....	171
III.3.1.6.1.2.2 Verwendung einer Pumpe vom Typ WellChrom Micro-Star K-120 der Firma Knauer .....	176
III.3.1.6.2 Überdruckausgleich .....	181
III.3.1.7 Einsatzschale .....	190
III.3.1.8 Spiegeleinsatz .....	196
III.3.1.9 Dichtungsweisen an Verknüpfungsstellen .....	198
III.3.1.9.1 Standard-Hochdruckverschraubung .....	199
III.3.1.9.2 Verschraubungen mit Schneid- und Klemmringen .....	207
III.3.1.9.3 Im Gewinde dichtende Verschraubungen .....	208
III.3.1.9.4 Verbindungsstellen mit Dichtringen .....	209
III.3.2 Luftthermostat .....	209
III.3.3 Schalt- und Anzeigenschrank .....	218
III.3.4 Meßwertanpassung an den Temperaturanzeigegegeräten .....	223
III.3.5 Steuerung über einen Mikrocontroller .....	224
III.3.6 Spektroskopischer Anlagenteil .....	232

---

III.3.6.1 Lichtquelle.....	233
III.3.6.2 Gewinnung des Hauptsignals .....	236
III.3.6.2.1 Optischer Aufbau .....	236
III.3.6.2.2 Lichtleiter .....	237
III.3.6.2.3 Sichtfenster des Druckbehälters .....	238
III.3.6.2.4 Dioden-Array-Spektrophotometer .....	239
III.3.6.3 Erzeugung eines Referenzsignals .....	244
III.3.6.3.1 Optischer Aufbau .....	244
III.3.6.3.2 Referenzlichtdetektor .....	245
III.3.6.3.3 AD-Wandler .....	251
III.3.7 Computeranlage .....	252
III.3.8 Computerprogramm .....	252
III.3.8.1 Darstellung und Bedienungsanleitung .....	253
III.3.8.1.1 Grundlegende Funktionen .....	253
III.3.8.1.1.1 Steuern und Regeln .....	253
III.3.8.1.1.2 Empfang und Verarbeitung von Daten.....	260
III.3.8.1.1.3 Temperaturregelung .....	265
III.3.8.1.1.4 Druckregelung.....	274
III.3.8.1.1.5 Sicherheitsüberwachung.....	278
III.3.8.1.2 Kinetikmessung .....	279
III.3.8.1.2.1 Vorbereitung.....	279
III.3.8.1.2.2 Durchführung .....	284
III.3.8.1.2.3 Dreidimensionale Graphik .....	293
III.3.8.1.2.4 Zweidimensionale Darstellungen.....	298
III.3.8.1.2.5 Druck- und Temperaturdaten .....	300
III.3.8.1.3 Einzelspektrum.....	301
III.3.8.1.4 Bandenanalyse.....	315
III.3.8.1.5 Optimierung des Photodiodensignals.....	324
III.3.8.1.6 Sonstige Funktionen .....	325
III.3.8.2 Ansteuerung der Geräte.....	329
III.4 Bedienung der Anlage .....	331
III.5 Korrosion und Korrosionsschutz.....	334
IV Experimenteller Teil .....	338
IV.1 Chemische Substanzen.....	338
IV.1.1 Solventien und Kosolventien .....	338
IV.1.2 Verbindungen mit Farbigkeit .....	338
IV.1.3 Tenside .....	338
IV.1.3.1 Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (Aerosol-OT; AOT).....	338
IV.1.3.2 Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF <sub>4</sub> )...	339
IV.1.3.3 Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat .....	343
IV.1.3.4 Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat .....	347
IV.1.4 Puffer.....	350
IV.1.5 Enzyme.....	350
IV.1.6 Enzymsubstrate .....	351
IV.1.6.1 p-Nitrophenylpalmitat.....	351
IV.1.6.2 o-Nitrophenylpalmitat.....	353
IV.1.6.3 2,4-Dinitrophenylpalmitat.....	354
IV.1.6.4 2,4-Dinitronaphthylpalmitat.....	356
IV.1.6.5 Pikrylacetat.....	357
IV.1.6.6 Palmitinsäure und o-Nitrophenol .....	359
IV.1.7 Weitere Stoffe .....	359

---

IV.2 Durchgeführte Experimente mit jeweils anschließender Ergebnisdiskussion .....	359
IV.2.1 Einzelspektren aus Referenz- und Hauptintensitätsdatensätzen .....	359
IV.2.1.1 all-trans- $\beta$ -Carotin .....	360
IV.2.1.2 Iod .....	377
IV.2.1.3 Iod und Kaliumtriiodid in einem durch Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären w/c-System .....	380
IV.2.1.4 o-Nitrophenol .....	384
IV.2.1.5 o-Nitrophenylpalmitat .....	386
IV.2.2 Spektren aus dreidimensionalen Extinktionsverläufen .....	388
IV.2.2.1 Natriumdichromat in einem durch Perfluoropolyetherammonium- carboxylat gebildeten mizellären w/c-System .....	388
IV.2.2.2 Natriumdichromat in einem durch di-HCF <sub>4</sub> gebildeten mizellären w/c-System .....	393
IV.2.3 Reaktionsgeschehen zwischen all-trans- $\beta$ -Carotin und Iod .....	400
IV.2.4 Reaktion von Natriumdichromat mit Ethanol in einem mizellären w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und Kohlendioxid .....	404
IV.2.5 Löseversuche mit dem Surfactant Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadeca- fluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat .....	411
IV.2.6 Experimente mit Enzymen .....	414
IV.2.6.1 Modellreaktion und Enzymsubstrate .....	414
IV.2.6.2 Versuche mit der Kugelhahnapparatur .....	419
IV.2.6.3 Becherglasversuche .....	421
IV.2.6.4 Experimente mit der Einsatzschale .....	424
IV.2.6.5 Versuche mit einer HPLC-Pumpen-Injektion .....	426
IV.2.6.5.1 Experimente in durch das Tensid Perfluoropolyetherammonium- carboxylat gebildeten mizellären w/c-Systemen .....	427
IV.2.6.5.2 Experimente in durch das Tensid di-HCF <sub>4</sub> gebildeten mizellären w/c-Systemen .....	430
IV.2.6.6 Abschlußbemerkungen zu den Enzymversuchen .....	432
V Zusammenfassung .....	434
VI Literaturverzeichnis .....	439
VII Anlagen .....	472
VII.1 Werkstoffzertifikat zum Druckbehältermaterial .....	472
VII.2 Technische Zeichnungen .....	475
VII.2.1 Druckbehälter .....	476
VII.2.2 Dickwandiger Hohlzylinder des Autoklaven .....	477
VII.2.3 Autoklavendeckel .....	484
VII.2.4 Dehnschaftschrauben und zugehörige Muttern .....	487
VII.2.5 Vorderes Sichtfenster des Druckbehälters .....	488
VII.2.6 Seitliche Sichtfenster des Druckbehälters .....	491
VII.2.7 Kugelhahn und Einsatzstücke .....	496
VII.2.8 Einsatzschale .....	499
VII.2.9 Spiegeleinsatz .....	501
VII.2.10 Optischer Aufbau des Lichtintensitätsreferenzsystems .....	502
VII.3 Lampenemissionsspektren .....	515
VII.4 Transmissionscharakteristiken .....	516
VII.5 Spektralempfindlichkeit der Zweifach-Silizium-Photodiode .....	518
VII.6 Schaltpläne .....	519
VII.7 Programmablaufpläne zum Computerprogramm .....	525
VII.8 Quellcodes .....	545

## I Einleitung

Der Lehrstuhl für *Physikalische Chemie II* des *Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie* der Universität Regensburg bekam durch Herrn Prof. Dr. W. Kunz im Sommersemester des Jahres 1997 infolge des Ausscheidens von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. J. Barthel aus dem entsprechenden Amt eine neue Leitung. Diese Neubesetzung brachte es mit sich, daß an diesem universitären Organ in verschiedenen neuen Forschungsgebieten gearbeitet werden sollte, während einige bereits etablierte beibehalten wurden. Der Lehrstuhl<sup>1</sup> für *Physikalische Chemie II* von Prof. Dr. W. Kunz befaßt sich mit naturwissenschaftlichen Fragestellungen, welche sich in einen Themenbereich, der als „Solution Chemistry“ bezeichnet wird, einordnen lassen. Die Charakterisierung, die Konzeption und die praktische Anwendung von komplexen nanostrukturierten Medien und ihren Grenzflächen stellen dabei ein zentrales Forschungsinteresse dar. Der Brennpunkt liegt hauptsächlich auf homogenen, transparenten und thermodynamisch stabilen Systemen wie Lösungen von Elektrolyten, Tensiden, Polymeren, Biomolekülen und darunter besonders von Enzymen.

Die Bezeichnung „Solution Chemistry“ für den interessierenden Forschungsbereich des von Herrn Prof. Dr. W. Kunz geleiteten Lehrstuhls könnte man auch in einer zweideutigen Weise auffassen. Einerseits ist darunter klarerweise die *Chemie von Lösungen* im naturwissenschaftlichen Sinne zu verstehen, welche in ihren verschiedensten Spielarten zentraler Untersuchungsgegenstand ist. Andererseits könnte man ihn in einer übertragenen Bedeutung aber zudem so interpretieren, daß damit auch die *Chemie, die Lösungen bringt*, gemeint ist, und zwar für eine Vielzahl von Problemen. Herr Prof. Dr. W. Kunz brachte diese Auslegung selbst in seiner Antrittsvorlesung so vor. Es gibt eine große Menge von chemisch zu lösenden Schwierigkeiten, welche sich mit der Bezeichnung „Solution Chemistry“ verbinden ließen. Zum Beispiel würden Löslichkeitsprobleme hinsichtlich polarer Stoffe in unpolaren Solventien darunterfallen. Des weiteren werden vielfach in industriellen chemischen Prozessen noch immer in großem Umfang toxische organische Lösungsmittel verwendet, welche teilweise erhebliche Belastungen für die Gesundheit und/oder die Umwelt mit sich bringen. Gerade in einer Zeit großer ökologischer Probleme muß es aber eine Zielsetzung verantwortungsbewußter Chemiker sein, bedenkliche Lösungsmittel möglichst durch unschädliche zu ersetzen. Der Themenbereich „Solution Chemistry“ umfaßt in seiner übertragenen Bedeutung also auch die Erforschung von Prozessen, welche solche, die gefährlich für die Umwelt oder die Gesundheit sind, ablösen können.

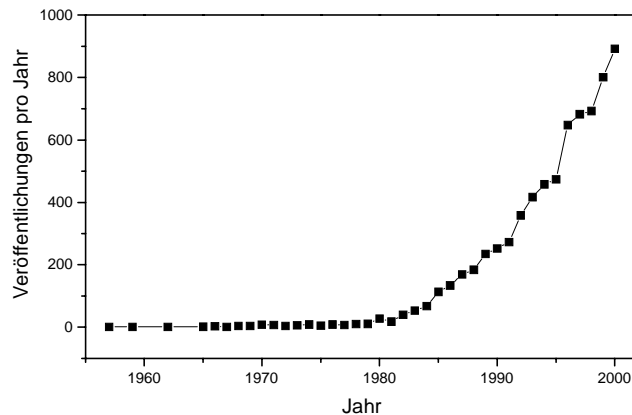
Kohlendioxid ist ungiftig und kann in komprimierter Form als Lösungsmittel verwendet werden. Im überkritischen Zustand weist es physikalische Eigenschaften auf, die in vielerlei Hinsicht besonders vorteilhaft sind. Prozesse, welche Kohlendioxid benützen, das nicht extra dafür produziert wird, stellen keinen Beitrag zum Treibhauseffekt dar. In diesem Sinne ist die Verwendung dieses Lösungsmittels ökologisch unbedenklich. Als „grüne“ Alternative zu unpolaren organischen Solventien wird komprimiertes Kohlendioxid bereits in einer Vielzahl von Anwendungen (z. B. Extraktionen) benützt. Durch das Zugeben geeigneter Tenside können mizelläre Lösungen und Mikroemulsionen gebildet werden, welche auch das Lösen polarer Verbindungen ermöglichen. Sogar Enzyme können auf diese Art und Weise von komprimiertem Kohlendioxid aufgenommen werden. Die mizellären Systeme stellen ein universelles Lösungsmittel für polare und unpolare Verbindungen dar und ermöglichen weitere Anwendungen (z. B. Trockenreinigung). Aufgrund seiner Umweltneutralität und seiner vielen anderen vorteilhaften Eigenschaften kam überkritisches Kohlendioxid in den letzten Jahren ein zunehmend großes Forschungsinteresse zu. Der Trend besteht seit etwa 20 Jahren und

---

<sup>1</sup> [http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat\\_Fak\\_IV/Physikalische\\_Chemie/Kunz](http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Physikalische_Chemie/Kunz)

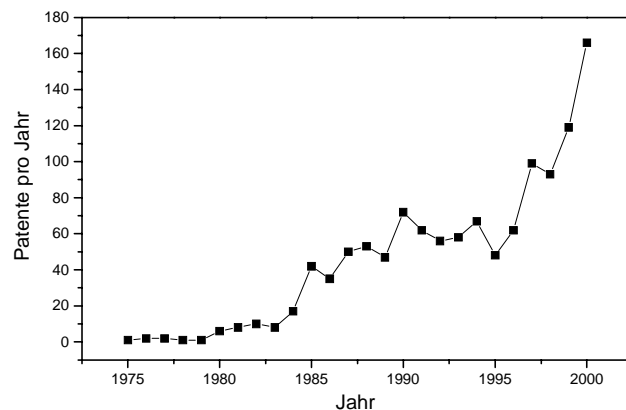
scheint sich noch weiter fortzusetzen. Dies verdeutlicht Abbildung I.1, in der eine Auftragsung der Anzahl der jährlich im Zeitraum von 1957 bis 2000 erschienenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen, welche sich mit überkritischem Kohlendioxid beschäftigten, gezeigt wird.

Abbildung I.1: Anzahl pro Jahr der in der wissenschaftlichen Literatur im Zeitraum von 1957 bis 2000 erschienenen Veröffentlichungen, welche sich mit überkritischem Kohlendioxid beschäftigen. Quelle: Literaturrecherche-Programm SciFinder® Schola (CAS); Suche nach „Supercritical Carbon Dioxide“ und Analyse nach Publikationsjahr.



Das große Anwendungspotential, das überkritisches Kohlendioxid mit sich bringt, wird daran deutlich, daß seit dem Jahr 1975 mehr als 1350 Patente entwickelt wurden, welche dieses Medium in irgendeiner Weise nützen. Überwiegend konzentrieren sie sich auf Prozesse für die Nahrungsmittelherstellung sowie für die chemische und pharmazeutische Industrie [11]. Darüber hinaus finden sich auch Anwendungen, welche den Umweltschutz betreffen. Mit der Anzahl der pro Jahr erschienenen Patentdokumente verhält es sich ähnlich wie bei den wissenschaftlichen Veröffentlichungen. Seit einigen Jahren besteht eine Tendenz dazu, daß jährlich eine steigende Anzahl von Erfindungen, in denen überkritisches Kohlendioxid Verwendung findet, rechtlich geschützt wird. Es läßt sich zudem vermuten, daß sich dieser Trend noch fortsetzen wird. Man betrachte hierzu das Diagramm in Abbildung I.2, welches den Zeitraum von 1975 bis 2000 berücksichtigt.

Abbildung I.2: Anzahl der Patente pro Jahr im Zeitraum von 1975 bis 2000, in welchen überkritisches Kohlendioxid Verwendung findet. Quelle: Literaturrecherche-Programm SciFinder® Schola (CAS); Suche nach „Supercritical Carbon Dioxide“, Verfeinerung nach Patentdokumenten und Analyse nach Publikationsjahr.



Mit dem Themenbereich „Solution Chemistry“ des Lehrstuhls für *Physikalische Chemie II* von Prof. Dr. W. Kunz läßt sich das Forschungsgebiet der mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in flüssigem und überkritischem Kohlendioxid besonders gut verbinden. Einerseits stellen diese mizellären Systeme durch Tenside gebildete nanostrukturierte Medien dar, die überdies homogen, transparent und thermodynamisch stabil sind. Damit paßt dieses Forschungsgebiet genau zur originären Bedeutung der Themenbereichsbezeichnung „Solution Chemistry“, nämlich zur Untersuchung der *Chemie von Lösungen*. Andererseits kann mit Hilfe von Tensiden das Problem des Lösens von polaren Verbindungen in unpolaren Medien gelöst werden, und überdies ist die Erforschung von Anwendungen, welche das Solvens komprimiertes Kohlendioxid verwenden, ein Beitrag zur Lösung von Umweltproblemen. Damit



paßt das Forschungsgebiet der mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in diesem Solvens auch zur übertragenen Bedeutung der Themenbereichsbezeichnung „Solution Chemistry“, nämlich zur Weiterentwicklung einer Art von *Chemie, die Lösungen* für verschiedenste Probleme *bringt*. In diesem Zusammenhang ist es auch von Interesse, Reaktionen in komprimiertem Kohlendioxid und in diesen mizellären Systemen zu untersuchen, denn eine weiterverbreitete Anwendung dieser umweltschonenden Medien für chemische Umsetzungen (z. B. auch einmal in der Industrie) bedarf noch einer besseren Basisgebung durch zusätzliche intensive Forschungsarbeit. Herausforderungen dieser Art passen gut in das Tätigkeitsfeld von Herrn Prof. Dr. G. Schmeer, der sich am Lehrstuhl für *Physikalische Chemie II* schon über viele Jahre hinweg mit der Erforschung der Kinetik von Reaktionen (Esterhydrolysen) beschäftigt. In seinem Arbeitskreis wurden in experimenteller Hinsicht schwerpunktmäßig absorptionsspektrophotometrische Methoden angewandt.

Vor diesem Hintergrund sollte am Lehrstuhl für *Physikalische Chemie II (Solution Chemistry)* von Prof. Dr. W. Kunz durch den Aufbau einer Hochdruckapparatur zur Untersuchung von Reaktionen, mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid ein für das *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie* der Universität Regensburg neues Forschungsgebiet erschlossen werden. Als erste einzurichtende Untersuchungsmethode wurde die Absorptionsspektroskopie gewählt. Es sollten damit Reaktionskinetiken und Einzelspektren aufgenommen werden können. Des weiteren wurde die Vorgabe gemacht, die Hochdruckapparatur so zu gestalten, daß sie durch andere Diplomanden oder Doktoranden später um zusätzliche Untersuchungsmethoden erweitert werden kann. Konkret wurde hierbei an die Ermöglichung der Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen und fluoreszenzspektroskopischen Experimenten gedacht. Wegen des zu erwartenden enormen Arbeits- und Zeitaufwandes für die Errichtung der Hochdruckapparatur und der Komplexität dieses Vorhabens wurden keine aufwendigen Reihenuntersuchungen mehr erwartet. Zusätzlich zum Aufbau der Anlage sollten nur noch ein paar kleinere Experimente durchgeführt werden, wobei deren Auswahl weitgehend freigestellt war. Den Forschungsschwerpunkten des Lehrstuhls entsprechend wurde jedoch gewünscht, daß dabei auch Enzyme eine Rolle spielen.

## II Theoretischer Hintergrund

Die Hochdruckapparatur, welche errichtet wurde, und die vorliegende Dissertation legen die Basis für zukünftige Forschungsarbeiten am Lehrstuhl für *Physikalische Chemie II (Solution Chemistry)* von Prof. Dr. W. Kunz auf dem Gebiet der Untersuchung von Reaktionen und mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid. Aus diesem Grund besitzt auch die folgende Darstellung des theoretischen Hintergrundes der interessierenden Thematik einen grundlegenden Charakter. Es wird die Chemie, welche mit der aufgebauten Apparatur untersucht werden kann und soll, dargelegt. Gleichzeitig wird das fundamentale Verständnis für die durchgeführten Experimente (siehe Kapitel IV) geschaffen, welche sich nicht auf ein bestimmtes Untersuchungsgebiet konzentrieren, sondern sich in verschiedene Bereiche einordnen lassen. Die Beschreibung einiger technischer Anwendungen von komprimiertem Kohlendioxid und von darin gebildeten mizellären Systemen verdeutlicht das große Nützlichkeitspotential, welches mit diesen Prozeßmedien verbunden ist und welches nicht zuletzt auch zum Einstieg in diesen Forschungszweig ermutigte.

Zunächst wird erläutert, was das Besondere an überkritischen Fluiden ist und zu welchen technischen Verfahren dies geführt hat. Hierauf wird darauf eingegangen, warum es gerade der Stoff Kohlendioxid ist, welcher in dieser Erscheinungsform so häufig benützt wird. Es folgt ein Abriss über einige technische Anwendungen dieser Substanz im überkritischen Zustand. Fast immer bringen Sachverhalte jedoch nicht nur Vorteile, sondern auch Nachteile mit sich, und nicht anders verhält es sich im Falle der Verwendung von komprimiertem Kohlendioxid als Solvens. Während unpolare Substanzen darin relativ gut aufgenommen werden, lösen sich polare Stoffe nämlich nur sehr schlecht oder gar nicht. Im Folgenden wird dargestellt, nach welchen verschiedenen Strategien diesem Problem entgegengetreten werden kann. Als einzige Möglichkeit, Enzyme in komprimiertem Kohlendioxid in Lösung zu bringen, wurde bisher deren Solubilisierung mit Hilfe inverser Mizellen gefunden. Zur Ausbildung mizellärer Lösungen und Mikroemulsionen in diesem Solvens ist bei weitem nicht jedes Surfactant geeignet. Es wird deswegen dargestellt, welche Beschaffenheiten nach dem heutigen Erkenntnisstand bei den verwendeten Tensiden vorliegen müssen und welche Amphiphile bislang erfolgreich eingesetzt wurden. Anschließend wird genauer auf die Solubilisierung von Proteinen und Enzymen in komprimiertem Kohlendioxid eingegangen. Des weiteren wird dargelegt, welche Anwendungen sich aus der Möglichkeit, inverse Mizellen mittels geeigneter Tenside in diesem Solvens auszubilden, ergeben haben. Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit ist der Einsatz von komprimiertem Kohlendioxid als Reaktionsmedium. Es wird daher darauf eingegangen, welche chemischen Umsetzungen bereits mit und ohne die Verwendung von Tensiden erfolgten. Schwerpunktmäßig werden dabei solche Reaktionen berücksichtigt, welche unter Anwendung der Absorptionsspektroskopie studiert wurden. Dies begründet sich durch die für die errichtete Apparatur getroffene Wahl der Untersuchungsmethode. Auch auf enzymatisch katalysierte Reaktionen in komprimiertem Kohlendioxid wird eingegangen. Während immobilisierte Enzyme in diesem Solvens bereits sehr häufig erfolgreich eingesetzt wurden, sind darin erst äußerst wenige Enzymreaktionen in mizellären Systemen beobachtet worden. Sie stellen daher ein besonderes Forschungsinteresse dar. Unter Umständen könnten solche enzymatischen Umsetzungen gewisse Vorteile für bestimmte ausgewählte Reaktionssysteme mit sich bringen. Viele verschiedene Faktoren wirken auf die Aktivität von Enzymen in einem Medium komprimierten Kohlendioxids ein. Es folgt deswegen eine Betrachtung der wichtigsten Einflüsse, zu welchen Temperatur, Druck, pH-Wert und Wassergehalt des Systems sowie Inhibitionseffekte gehören. Anschließend werden einige potentiell durchführbare Enzymreaktionen in komprimiertem Kohlendioxid aufgeführt, welche möglicherweise von industriellem Interesse sein könnten. Schließlich wird noch auf den

sehr wichtigen Aspekt der gesundheitlichen Verträglichkeit der speziellen Tenside, die bei entsprechenden Prozessen in mizellären Systemen notwendigerweise verwendet werden müssen, und auf damit zusammenhängende Sachverhalte eingegangen.

## II.1 Überkritische Fluide

Zum erstenmal wurde das Auftreten eines überkritischen Zustands von Baron Cagniard de la Tour im Jahre 1822 erkannt [1, 2]. Unter Verwendung zugeschmolzener Glasbehältnisse konnte er an bestimmten Substanzen, darunter Diethylether, visuell beobachten, wie die Grenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase beim Erhitzen über einer Flamme verschwand. Durch Hannay und Hogarth wurde 1879 der erste experimentelle Nachweis erbracht, daß überkritische Fluide ein Lösungsvermögen für Feststoffe haben [3]. Es gelang ihnen Cobalt(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid und Kaliumiodid in überkritischem Ethanol aufzulösen. Die beiden Forscher berichteten auch, daß sie die Salze durch rasche Druckabsenkungen als „Schnee“ ausfällen konnten. Nachfolgende Drucksteigerungen bewirkten wieder eine Auflösung der Substanzen. Mit dem Salz Kaliumiodid war dies ihrer Schilderung nach am besten zu beobachten.

Im Folgenden seien überkritische Fluide mit ihren Eigenschaften und ihrem besonderen physikalischen Verhalten mit dem heutigen Erkenntnisstand beschrieben. Außerdem soll auf einige technische Anwendungen eingegangen werden.

### II.1.1 Das Phasendiagramm eines reinen chemischen Stoffes

Chemische Stoffe können je nach den vorherrschenden Druck- und Temperaturbedingungen in unterschiedlichen Aggregatzuständen existieren. Auch das gleichzeitige Vorliegen mehrerer Erscheinungsformen ist unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Abbildung II.1 zeigt ein Phasendiagramm, wie es für einen Reinstoff typisch ist. Man kann daraus erkennen, in welchem Zustand oder welchen Zuständen die Substanz unter den verschiedenen möglichen Druck- und Temperaturbedingungen vorliegt.

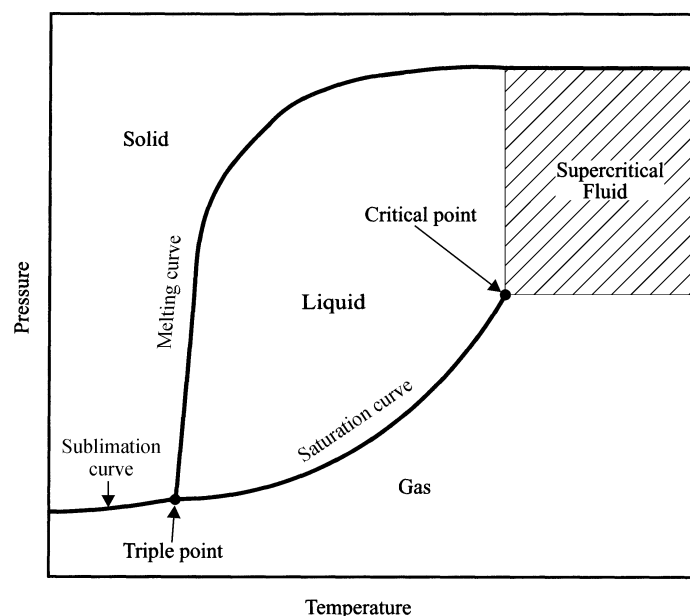


Abbildung II.1: Phasendiagramm eines chemischen Reinstoffes [4]  
(die Druckachse ist als nichtlinear skaliert aufzufassen).

Es gibt Bereiche, in denen sowohl der Druck als auch die Temperatur verändert werden können, ohne daß es zu einer Phasenumwandlung kommt. Diese Bivarianzgebiete sind im Diagramm mit Bezeichnungen für die Erscheinungsform der Reinsubstanz versehen (Solid (Festkörper), Liquid (Flüssigkeit), Gas (Gas), Supercritical Fluid (überkritisches Fluid) in Abb. II.1). Die im Phasendiagramm gezeigten Kurven stellen die Bedingungen dar, unter denen der chemische Stoff jeweils im Gleichgewicht in zwei Aggregatzuständen gleichzeitig existiert. In diesen Univarianzgebieten kann nur eine der Variablen Druck und Temperatur ohne Verlassen des Gleichgewichtszustands frei verändert werden, während die andere in bestimmter angepaßter Weise folgen muß. Die Kurve, welche die Druck- und Temperaturbedingungen wiedergibt, unter denen der feste und der gasförmige Zustand gleichzeitig vorliegen, heißt Sublimationsdruckkurve (Sublimation curve in Abb. II.1). Der Gleichgewichtszustand zwischen fester und flüssiger Phase wird durch die Schmelzdruckkurve (Melting curve in Abb. II.1) repräsentiert. Die Bedingungen, unter denen der gasförmige und der flüssige Aggregatzustand gemeinsam vorliegen, werden durch die Dampfdruckkurve (Saturation curve in Abb. II.1) angezeigt. An einem einzigen Punkt bei ganz bestimmten Druck- und Temperaturverhältnissen existiert die chemische Substanz im festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustand. Er wird als „Tripelpunkt“ (Triple point in Abb. II.1) bezeichnet. Eine Abänderung von Druck oder Temperatur bewirkt in jedem Fall, daß dieser Gleichgewichtszustand verlassen wird. Der Tripelpunkt entspricht damit einem Nonvarianzgebiet. Die Kurven für die Bedingungen, unter denen der chemische Reinstoff gleichzeitig in fester und gasförmiger, fester und flüssiger sowie flüssiger und gasförmiger Phase vorliegen kann, treffen sich in diesem Punkt.

Bezüglich einer Prozeßführung entlang der Dampfdruckkurve ausgehend vom Tripelpunkt kann festgestellt werden, daß der Dichteunterschied von flüssiger und gasförmiger Phase anfangs am größten ist. Die Dichte des Gases ist vergleichsweise gering, die der Flüssigkeit relativ groß. Zu höheren Drücken und Temperaturen hin kommt es während des Prozesses zu einer fortschreitenden Annäherung dieser beiden Größen aneinander. Um dies verständlicher zu machen, sei zunächst das Verhalten der flüssigen Phase näher betrachtet: Wegen ihrer geringen Kompressibilität besteht durch die Drucksteigerung nur eine unbedeutende Tendenz zur Dichteerhöhung. Von größerem Einfluß ist die Anhebung der Temperatur, die grundsätzlich eine Erniedrigung der Dichte zur Folge hat. Insgesamt gesehen nimmt die Dichte der flüssigen Phase somit während der Prozeßführung ab. Nun sei das Interesse auf das Verhalten der gasförmigen Phase gelenkt: Da sie durch eine relativ große Kompressibilität charakterisiert ist, bewirkt die Anhebung des Drucks eine wesentlich stärkere Neigung zur Erhöhung der Dichte. Von geringerer Bedeutung ist die Auswirkung der Temperatursteigerung, die prinzipiell mit einer Tendenz zur Erniedrigung der Dichte verbunden ist. Insgesamt gesehen nimmt die Dichte der gasförmigen Phase somit während der Prozeßführung zu. Die Annäherung der Dichten von Flüssigkeit und Gas beim Ausführen eines Prozesses ausgehend vom Tripelpunkt entlang der Dampfdruckkurve wird dadurch einsichtig. Während des Verlaufes wird schließlich ein Zustand erreicht, an dem sich die Dichten der gasförmigen und flüssigen Phase gleichen. Dieser Punkt, an dem die Dampfdruckkurve endet, wird als „kritischer Punkt“ (Critical point in Abb. II.1) bezeichnet. Er ist charakterisiert durch die Koordinaten „kritische Temperatur“ und „kritischer Druck“. Bei noch höheren Drücken und Temperaturen kann fortan nicht mehr zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas unterschieden werden. In diesem Bereich befindet sich der chemische Reinstoff in einem Zustand, der als „überkritisch“ bezeichnet wird. Man spricht von einem „überkritischen Fluid“ (Supercritical Fluid in Abb. II.1). Nur durch Aufwenden sehr hoher Drücke ist es möglich, ein Fluid in den festen Zustand zu überführen. Das Univarianzgebiet, in dem ein Gleichgewicht zwischen dem überkritischen und festen Zustand vorliegt, geht bei der kritischen Temperatur in die Schmelzdruckkurve über.

### II.1.2 Besondere physikalische Eigenschaften

Überkritische Fluide sind Substanzen in einem nichterstarrten Zustand, die eine Temperatur über der kritischen Temperatur ( $\Theta_c [^{\circ}\text{C}]$  oder  $T_c [K]$ ) besitzen und die unter einem Druck stehen, der höher ist als der kritische Druck ( $p_c [\text{bar}]$ ). Aus der Tatsache, daß im Bereich überkritischer Zustandsbedingungen keine Dampfdruckkurve mehr existiert, ergibt sich die Konsequenz, daß das dort vorliegende Medium weder zutreffend als flüssig noch eindeutig als gasförmig bezeichnet werden kann. Auch die physikalischen Eigenschaften überkritischer Fluide sind in einer hybridartigen Weise charakterisiert. Die Dichten können die von Flüssigkeiten erreichen, die Viskositäten ähneln denen von Gasen und die Diffusionskoeffizienten liegen zwischen denen von Gasen und Flüssigkeiten. Tabelle II.1 gibt eine entsprechende Übersicht. Die relativ hohen Dichten, welche überkritische Fluide haben können, bringen für dieses Medium ein großes Potential an Lösungskraft mit sich. Bezüglich der Beladbarkeit können gute Vergleiche mit Flüssigkeiten angestellt werden. Die niedrigen Viskositäten überkritischer Fluide haben sehr geringe Oberflächenspannungen zur Folge. Außerdem ergeben sich daraus kleine Strömungswiderstände in Fließsystemen. Die gegenüber Flüssigkeiten deutlich erhöhten Diffusionskoeffizienten überkritischer Fluide bewirken verbesserte Transporteigenschaften dieses Lösungsmittels.

Lösungsmittel	Dichte [g/L]	Dynamische Viskosität [g cm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Diffusionskoeffizient [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
Gase $p = 1 \text{ bar}; \Theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	0,6 - 2,0	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	0,1 - 0,4
kritische und überkritische Gase $p = p_c; \Theta = \Theta_c$	200 - 500	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$
$p = 4 p_c; \Theta \approx \Theta_c$	400 - 900	$3 \cdot 10^{-4} - 9 \cdot 10^{-4}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Flüssigkeiten $p = 1 \text{ bar}; \Theta = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	600 - 1600	$0,2 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle II.1: Physikalische Eigenschaften von Lösungsmitteln in unterschiedlichen Aggregatzuständen [5].

Das Ende der Dampfdruckkurve im kritischen Punkt hat auch zur Folge, daß es bei Prozeßführungen oberhalb der kritischen Temperatur zu einer kontinuierlichen Veränderung der physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Diffusionskoeffizient, relative Dielektrizitätszahl und Viskosität des Mediums kommt [11]. In Abbildung II.2 wird dies am Beispiel der Dichte verdeutlicht. Oben ist dort ein Phasendiagramm skizziert, in welchem die unterschiedlichen Dichten der verschiedenen möglichen Zustände durch entsprechende Häufigkeiten kleiner Kreise symbolisiert werden. In der Festkörperphase ist die Dichte am höchsten, während sie im gasförmigen Gebiet am geringsten ist. Mittlere Werte liegen im Flüssigkeitsbereich vor. Zwei verschiedene isotherme Drucksteigerungsprozesse seien anhand dieses Diagramms betrachtet:

Bei Temperaturen zwischen der des Tripelpunkts und der des kritischen Punkts wird nach genügendem Komprimieren des Gases, ausgehend vom gasförmigen Zustand, die Dampfdruckkurve erreicht. Anschließend erfolgt ein Übergang ins Flüssigkeitsgebiet. Wie

das Diagramm links unten in Abbildung II.2 zeigt, ist das Überqueren der Dampfdruckkurve mit einer Unstetigkeit in der Veränderung der Dichte gegenüber dem Druck verbunden.

Bei einer Temperatur oberhalb der kritischen wird durch Komprimieren eines Gases der überkritische Zustand erreicht, ohne daß dabei ein Koexistenzgebiet zweier unterschiedlicher Phasen durchlaufen wird. Das Diagramm rechts unten in Abbildung II.2 zeigt, wie die Dichte bei diesem Prozeß mit Erhöhung des Drucks in kontinuierlicher Weise zunimmt. Die Stelle der größten Steigung in dem sigmoiden Kurvenverlauf liegt dabei jeweils in dem Bereich, in den hinein die Dampfdruckkurve zu extrapolieren wäre [6].

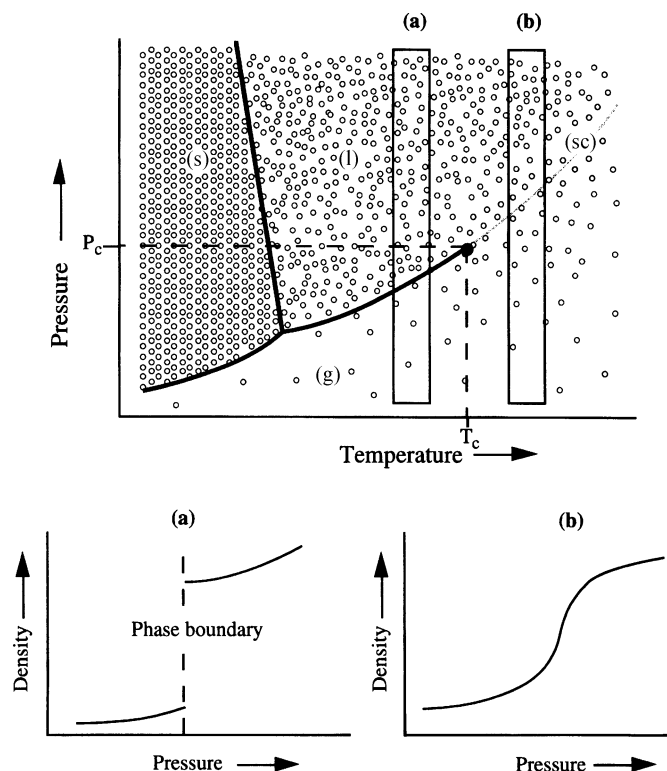
Weil die Dichte des Lösungsmittels oberhalb der kritischen Temperatur ohne Auftreten einer Unstetigkeit verändert werden kann, ist es dort möglich, die Solvatationskraft des Mediums stufenlos zu variieren. Von grundlegender Bedeutung ist hierbei, daß die Löslichkeit eines Stoffes stark durch die Dichte des Solvens beeinflusst wird. Eine isotherme Druckerniedrigung bewirkt stets eine Verminderung der Beladbarkeit des Lösungsmittels und umgekehrt. Bei isobaren Temperaturveränderungen kommt es auf den Betriebsdruck und auf die Lage des systemspezifischen Inversionsdrucks [24] an, ob dadurch eine Verringerung oder Steigerung der Löslichkeit eines Stoffes bewirkt wird. Unterhalb dieses speziellen Drucks ergibt sich aus einer Erhöhung der Temperatur eine Verminderung der Löslichkeit, während oberhalb eine Verbesserung daraus resultiert. Die Erklärung für die Art und Weise des Temperatureinflusses liegt im Wechselspiel von Lösungsmitteldichte und Dampfdruck des zu lösenden Stoffes. Mit steigender Temperatur sinkt die Dichte des Mediums und damit die Löslichkeit für den zu lösenden Stoff. Im gleichen Zuge nimmt jedoch auch der Dampfdruck der zu lösenden Komponente zu. Im Bereich unterhalb des Inversionsdrucks wirkt sich die Dichtereduzierung stärker aus, so daß das Lösevermögen mit einem Temperaturanstieg sinkt, während oberhalb die Steigerung des Dampfdruckes die gewichtigere Rolle spielt und sich eine erhöhte Löslichkeit daraus ergibt.

Abbildung II.2: Verdeutlichung des voneinander abweichenden physikalischen Verhaltens einer Reinsubstanz ober- und unterhalb der kritischen Temperatur [6].

**Oben:** Phasendiagramm eines chemischen Reinstoffs mit Symbolisierung der unterschiedlichen Dichten der verschiedenen Zustände durch entsprechende Häufigkeiten kleiner Kreise.

**Links unten:** Diagramm zur Dichteänderung in Abhängigkeit vom Druck bei Temperaturen zwischen der des Tripelpunkts und des kritischen Punkts.

**Rechts unten:** Diagramm zur Dichteänderung in Abhängigkeit vom Druck bei Temperaturen oberhalb der des kritischen Punkts.



### II.1.3 Technische Anwendungsverfahren

Die besonderen physikalischen Eigenschaften überkritischer Fluide werden in zahlreichen technischen Anwendungen genutzt. Vielfach haben die entwickelten Verfahren [7-11] auch Einzug in die industrielle Technik gehalten.

Besonders große Bedeutung erlangte die *Extraktion mit überkritischen Fluiden (Supercritical Fluid Extraction – SFE)* [12-20]. Sie ist die am häufigsten angewandte Technik mit diesen Solventien. Da die Viskositäten überkritischer Fluide ähnlich gering sind wie die von Gasen, was mit geringen Oberflächenspannungen und geringen Strömungswiderständen verbunden ist, können sie besser als Flüssigkeiten in feinste Poren von Festkörpermaterialein eindringen und wieder daraus hervortreten. Dabei ist ihre Lösungskraft mit der von flüssigen Solventien vergleichbar, weil ähnliche Dichten erreicht werden können. Die Gewinnung extrahierter Stoffe aus dem Extraktionsmittel ist auf einfache Weise durch Erniedrigen der Dichte des Mediums durch Druckabsenkungen ermöglicht. Zusätzliche Trennprozesse wie Destillation oder Reextraktion sind hier nicht so wie bei der Verwendung konventioneller flüssiger Lösungsmittel erforderlich. Die Extraktion mit geeigneten überkritischen Fluiden kann dadurch in besonderem Maße für das Gewinnen von Substanzen interessant sein, die thermolabil sind. Eine Trennung von mehreren gelösten Stoffen mit ausreichend unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften ist in einer mehrstufigen Abscheidung unter Nützen der stufenlosen Modifizierbarkeit der Dichte des Solvens oberhalb der kritischen Temperatur möglich. Das durch die Dichterniedrigung regenerierte Lösungsmittel kann nach einer erneuten Kompression wieder in den Extraktionsprozeß zurückgeführt werden [23]. Durch Temperaturänderungen ist die Gewinnung gelöster Substanzen ebenso ermöglicht, wenn keine zu berücksichtigende Thermolabilität besteht. Ob eine Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur bei gleichbleibendem Druck notwendig ist, hängt von der Lage des Inversionsdrucks und der Höhe des Betriebsdrucks ab (siehe Punkt II.1.2). Gelöste Feststoffe mit verschiedenen Inversionsdrücken, die nicht zu nahe beieinander liegen, können durch eine retrograde Rekristallisation [24], bei der das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten bei verschiedenen Temperaturen ausgenutzt wird, teilweise voneinander getrennt werden. Dabei ist es möglich, eine der Substanzen fast völlig rein zu erhalten.

Die *Chromatographie mit überkritischen Fluiden (Supercritical Fluid Chromatography – SFC)* [18-22] hat sich vor allem als analytische Methode etabliert. Gelegentlich wird das Verfahren auch mit der Fluidextraktion kombiniert [25-28]. In der industriellen Produktion findet es allerdings kaum Anwendung. Die Chromatographie mit überkritischen Fluiden kann aufgrund der besonderen physikalischen Eigenschaften dieser Solventien als Bindeglied zwischen der Gaschromatographie (Gas Chromatography – GC) und der Flüssigkeitschromatographie (Liquid Chromatography – LC) angesehen werden. Wegen der kontinuierlichen Modifizierbarkeit der Dichte und damit der Lösungskraft überkritischer Fluide kann bei der SFC das Verteilungsgleichgewicht zwischen stationärer und mobiler Phase ganz besonders gut an die gegebenen Bedingungen angepaßt werden [29]. Durch eine druckkontrollierte Arbeitsweise bei gemäßigter und gleichbleibender Temperatur ist die Fluidchromatographie bestens für die Trennung thermisch labiler Stoffe geeignet, sofern ein passendes Lösungsmittel gewählt wird. Die meist temperaturkontrollierte Gaschromatographie stellt diesbezüglich oft kein geeignetes Verfahren dar. Ein anderes bevorzugtes Anwendungsgebiet der SFC ist die Separation von Substanzen mit relativ hohem Molekulargewicht und sehr geringer Flüchtigkeit, deren Dampfdruck nicht genügend groß ist, um mittels einem Niederdruckgas als mobile Phase gaschromatographisch unter Temperaturkontrolle getrennt werden zu können [30]. Gegenüber Flüssigkeiten gewährleisten überkritische Fluide in der Chromatographie neben der leichten Beeinflussbarkeit des Lösungsvermögens der mobilen Phase durch eine druckbedingte Änderung der Dichte noch weitere Vorteile. Einerseits haben sie wegen der sehr viel nied-

rigeren Viskositäten ein gesteigertes Elutionsvermögen und andererseits besitzen sie bessere Transporteigenschaften aufgrund der größeren Diffusionskoeffizienten. Bei präparativen Trennungen ist außerdem die Gewinnung der reinen getrennten Substanzen aus der mobilen Phase sehr viel einfacher, da lediglich eine Druckerniedrigung vorgenommen werden muß.

Genauso wie überkritische Fluide ganz besonders gut Substanzen aus festen Materialien herauslösen können, sind sie auch bestens dafür geeignet, um Stoffe in dieselben hineinzutransportieren. Die niedrigen Viskositäten, Oberflächenspannungen und Fließwiderstände erlauben das Eindringen auch in feinste Poren. Das *Färben mit überkritischen Fluiden* (*Supercritical Fluid Dyeing – SFD*) [31-39] ist eine Anwendung, in der dieses günstige Verhalten genutzt wird. Eine andere ist das *Imprägnieren* [40-43] mit diesen Solventien. Nach dem Eindringen der gelösten chemischen Substanzen in die Poren des festen Materials können diese dort leicht durch eine Druckerniedrigung abgeschieden werden. Gleichmaßen ist eine Rückgewinnung des überschüssigen Farb- oder Imprägnierstoffes und eine Regenerierung des Lösungsmittels in einfacher Weise ermöglicht.

Überkritische Fluide werden häufig in verschiedenen Verfahren der *Supercritical Fluid Precipitation (SFP)* [52] auch zur Erzeugung von Feinstpartikeln verwendet.

Eine der angewandten Mikronisationstechniken ist die schnelle Expansion von Lösungen überkritischer Fluide (*Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions – RESS*) [44-47]. Das Verfahren nützt die breite Modifizierbarkeit der Lösungskraft dieser Solventien durch Veränderung des Systemdrucks. Zunächst wird die Substanz, von der Feinstpartikel hergestellt werden sollen, in einem überkritischen Fluid unter hohem Druck gelöst. Anschließend wird die Lösung über eine Düse entspannt. Die große und schnelle Druckerniedrigung führt zu einer starken Übersättigung des Solvens, welche das Auskristallisieren der mitgeführten Substanz in vielen kleinsten Partikeln bewirkt.

Durch den *Gas Antisolvent (GAS)*-Prozeß [48, 49] wird die hohe Löslichkeit überkritischer Fluide in Flüssigkeiten schon bei relativ niedrigen Drücken genutzt. Bei dem Verfahren wird zunächst eine Lösung des zu mikronisierenden Stoffes in einem Autoklaven vorgelegt. Anschließend wird darüber ein überkritisches Fluid erzeugt. Wird dieses im Umlauf durch die Lösung hindurchgeleitet, so kann dadurch ein besonders intensiver Phasenkontakt erzielt werden. Weil die Flüssigkeit bei diesem Verfahrensschritt in hohem Maße Gas aufnimmt, reduziert sich die Beladbarkeit bezüglich des von Beginn des Prozesses an gelösten Stoffes. Dies resultiert in der Abscheidung dieser Substanz aus der Lösung in Form von kleinsten Partikeln.

Die Mikronisationstechnik *PCA (Precipitation by Compressed Antisolvent)* [50-52] macht die hohe Lösungskraft von Fluiden in der Nähe der kritischen Temperatur dienstbar. Eine Lösung des Stoffes, von dem Feinstpartikel erzeugt werden sollen, in einem geeigneten Solvens wird dabei über eine Düse in einen Druckbehälter gesprüht, welcher ein überkritisches Medium enthält. Die Flüssigkeit der kleinen Tröpfchen wird während dieses Vorgangs durch das Fluid aufgenommen. Wegen der rasch voranschreitenden Übersättigung der gesprühten Lösung kommt es zur Ausbildung feinsten Partikel der mitgeführten chemischen Substanz, welche in dem überkritischen Medium nicht löslich ist. Auf die Beschaffenheit der entstehenden Teilchen kann neben den Prozeßbedingungen auch durch die Verwendung unterschiedlich dimensionierter Düsen eingewirkt werden. Das Fluid wird stationär oder mit oder gegen die Sprühhichtung bewegt zum Einsatz gebracht. In seinen verschiedenen Varianten wird das Verfahren auch als *Supercritical Antisolvent (SAS)*-Prozeß [44, 53] oder als *Aerosol Solvent Extraction System (ASES)* [54] bezeichnet. In der Literatur ist hier außerdem eine gewisse Uneinheitlichkeit in der Terminologie festzustellen [11, 55].

Aufgrund ihrer hohen Lösungskraft und ihren herausragenden Transporteigenschaften sind überkritische Fluide auch als Solventien für Reaktionen von Interesse. Vorteilhaft sind zudem



die durch sie gegebenen Möglichkeiten der vereinfachten Produktseparation und Lösungsmittelregeneration durch Absenken des Drucks. Vor allem für die Gewinnung temperaturempfindlicher Stoffe werden überkritische Fluide oft als Lösungsmittel bevorzugt. Ein breites Spektrum von Reaktionstypen kann in diesen Solventien ausgeführt werden [56]. Es seien davon Oxidations- und Reduktionsreaktionen, Diels-Alder-Reaktionen, Spaltungs- und Eliminierungsreaktionen, Umlagerungen, photochemische und photoinduzierte Reaktionen, Polymerisationen, Bildungen metallorganischer Komplexe, heterogen und homogen katalysierte Reaktionen und enzymatisch katalysierte Reaktionen genannt (siehe auch die Punkte II.1.4 und II.2.2).

Die besonderen physikalischen Eigenschaften von überkritischem Wasser haben zur Entwicklung eines interessanten Oxidationsverfahrens (*Supercritical Water Oxidation – SCWO*) [57-60] geführt, das sein Anwendungsgebiet vor allem in der Zerstörung von gefährlichen chemischen Abfällen besitzt. Wasser hat als überkritisches Fluid ein ganz anderes Löseverhalten als unter Normalbedingungen. Im Bereich oberhalb seiner kritischen Temperatur und seines kritischen Drucks (siehe Tab. II.2) nimmt es organische Substanzen und Gase sehr gut auf, während Salze nur schlecht oder gar nicht gelöst werden. Bei dem SCWO-Verfahren werden organische Stoffe, komprimierte Luft und Wasser unter überkritischen Bedingungen miteinander zusammengeführt. Wegen der Höhe der vorherrschenden Temperatur, wird daraufhin spontan eine Oxidation der organischen Substanzen durch den Luftsauerstoff eingeleitet. Durch die nachfolgend entstehende Reaktionswärme kommt es im Fluid zu einer Temperaturerhöhung, was eine Beschleunigung des Ablaufs des chemischen Vorgangs bewirkt. Schließlich wird eine vollständige Oxidation der anfangs beigemischten organischen Stoffe zu den Endprodukten Kohlendioxid und Wasser erreicht. In den Verbindungen enthaltene Heteroatome wie Schwefel, Chlor oder Phosphor führen zum Entstehen der zugehörigen Mineralsäuren. Stickstoffatome verursachen je nach den vorherrschenden Bedingungen die Bildung von Ammoniak, Lachgas oder Stickstoff. Die aus den organischen Verbindungen entstehenden Oxidationsprodukte sind allesamt relativ ungefährlich. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie kontrollierbar in einem Druckgefäß eingeschlossen sind und nicht ins Freie entweichen können, was aus ökologischer Sicht zu begrüßen ist. Technische Probleme entstehen jedoch dadurch, daß die Produkte teilweise hochkorrosive Eigenschaften besitzen. Eine Schwierigkeit ist auch, daß bei Gegenwart von Basen mit den sich bildenden Mineralsäuren Salze gebildet werden, die vom überkritischen Wasser nicht mehr gelöst werden und ausfallen. Das auch als MODAR-Prozeß bezeichnete Verfahren wird unter anderem für die Vernichtung von chemischen Kampfstoffen und giftigen industriellen Abfällen in Erwägung gezogen. Seit 1994 wird in Austin (Texas) eine von der Firma Eco Waste Technologies entwickelte Anlage kommerziell zur Zerstörung von gefährlichen Chemikalien betrieben. In Europa existieren verschiedene Pilotanlagen. Eine umfassende industrielle Anwendung hat das Verfahren der Oxidation in überkritischem Wasser bisher trotz gewichtiger Vorzüge vor allem für den Schutz der Umwelt noch nicht erhalten. In Deutschland wird durch das Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) in Pfinztal an der Weiterentwicklung dieser Technik geforscht.

Weitere Informationen zu Anwendungen eines überkritischen Fluids sind unter Punkt II.2.2 gegeben.

### II.1.4 Verschiedene Lösungsmittel im Vergleich

In Tabelle II.2 sind zu verschiedenen chemischen Stoffen, welche im fluiden Zustand als Solvens verwendet werden können, die kritischen Temperaturen und Drücke aufgeführt.

Stickstoff steht als Hauptbestandteil der Luft (78,09 Vol.-% [63]) in großen Mengen billig zur Verfügung. Er ist chemisch relativ inert, nicht brennbar, nicht explosiv, ungiftig, geschmacksneutral und nicht umweltgefährdend. Wegen dieser vielen positiven Eigenschaften findet er in den unterschiedlichsten Techniken Anwendung. Auch für die Herstellung und Bearbeitung von Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und sonstigen Bedarfsgegenständen ist Stickstoff geeignet und gesetzlich zugelassen (§ 11 Abs. 2 Nr. 2 LMBG [580]). Die Firma Uhde Hochdrucktechnik GmbH (Hagen)<sup>2</sup> stellt zum Beispiel Tabakblähanlagen her, in denen nach dem Incom-Verfahren von Reemtsma das Volumen von Tabakfasern vergrößert wird. Der als Prozeßmedium verwendete komprimierte Stickstoff extrahiert dabei außerdem bei Erhalt des Tabakaromas einen gewissen Anteil an Nikotin und Kondensatstoffen. Daß sich überkritischer Stickstoff bislang nicht noch besser in der technischen Anwendung durchsetzen konnte, läßt sich durch seine besonders niedrige kritische Temperatur begründen. In der Nähe der Raumtemperatur müssen sehr hohe Drücke erzeugt werden, um eine ausreichend große Dichte für eine gute Lösefähigkeit zu erzielen. Dadurch sind die technischen Anforderungen an Verfahrensanlagen gesteigert und die aufzuwendenden Investitionskosten in die Höhe geschraubt.

Die chemisch inerten Edelgase Argon, Krypton und Xenon sind ebenfalls nicht brennbar, nicht explosiv, ungiftig und nicht umweltgefährdend. In der Luft sind diese Stoffe jedoch nur zu geringen Anteilen enthalten (Ar: 0,92 Vol.-%, Kr: 0,0001 Vol.-%, Xe: 0,000008 Vol.-% [63]), was sich auch im Preis dieser Chemikalien widerspiegelt. Während Argon noch vergleichsweise billig ist, sind Krypton und Xenon sehr teuer. Neben den bereits genannten Charakteristika sind für technische Anwendungen auch die Koordinaten der kritischen Punkte von großer Bedeutung. Bei Argon mehr als bei Krypton ist die kritische Temperatur sehr niedrig gelegen. Um bei diesen Edelgasen in der Nähe der Raumtemperatur hohe Dichten im überkritischen Bereich zu erzielen müssen hohe Drücke aufgewendet werden. Diese wiederum machen technische Anlagen aufwendig, teuer und wenig rentabel. Die kritische Dichte von Xenon liegt dagegen sehr günstig nahe bei der Raumtemperatur und auch der kritische Druck ist nicht übermäßig hoch. Die technischen Anforderungen an Apparaturen sind bei diesem Medium oberhalb der kritischen Bedingungen demnach nicht so groß. Hier sind es die eingeschränkte Verfügbarkeit und der hohe Preis, was die Anwendung [64, 65] des Edelgases Xenon als überkritisches Fluid auf den wissenschaftlichen Bereich begrenzt.

In Tabelle II.2 sind des weiteren mehrere Kohlenwasserstoffe und Alkohole aufgeführt. Darunter haben Ethylen und Ethan kritische Temperaturen ganz in der Nähe der Raumtemperatur, was diese Verbindungen als überkritische Lösungsmittel grundsätzlich sehr interessant macht. Auch Propylen und Propan haben noch relativ günstige kritische Daten. Bei den anderen Stoffen sind die kritischen Temperaturen für viele Anwendungen zu hoch. Ethylen und Propylen bringen die spezielle Problematik mit sich, daß sie in der Gegenwart von Radikalen polymerisieren können. Ihre Eignung als Lösungsmittel ist dadurch beeinträchtigt, wenn dieses Verhalten unerwünscht ist. Ethylen kann sich außerdem oberhalb bestimmter Drücke und Temperaturen explosionsartig zu Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan zersetzen, was verhängnisvolle Folgen haben kann [66]. Benzol bringt den Nachteil mit sich, daß es giftig und cancerogen ist. Des weiteren ist Methanol giftig und n-Hexan und Toluol sind mindergiftig. Mit allen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen in Tabelle II.2 ist die Gefahr der Entflammbarkeit dieser Verbindungen verbunden. Durch das Auftreten von Undichtigkeiten an

---

<sup>2</sup> <http://www.uhde-uht.com>

der jeweils verwendeten Druckapparatur können daher zusammen mit Luftsauerstoff explosionsgefährliche Gasgemische gebildet werden. Die Benützung der hier behandelten überkritischen Solventien ist deswegen nur dann möglich, wenn entsprechende Sicherheitsvorkehrungen getroffen sind. Damit verbindet sich wiederum der Nachteil, daß der Bau geeigneter Verfahrensanlagen verteuert wird. Trotzdem gibt es wirtschaftliche industrielle Anwendungen [56], wie zum Beispiel die Herstellung von Polyethylen mit niedriger Dichte (Low-Density-Polyethylene – LDPE). Bei diesem Verfahren wird Ethylen bei Temperaturen zwischen 80 °C und 300 °C und Drücken zwischen 1000 bar und 3000 bar radikalisch polymerisiert [67]. Als Reaktionsstarter werden Sauerstoff oder Verbindungen wie Dibenzoylperoxid oder Azoisobutyronitril (AIBN) verwendet. Das Ethylen, welches sich unter den Reaktionsbedingungen im überkritischen Zustand befindet, bildet mit dem entstehenden Polyethylen eine homogene Phase. Die Hochdruckpolymerisation des Ethylens wird kontinuierlich in einem Rohrreaktor oder einem Rührautoklaven durchgeführt. Allein in den USA werden derzeit ungefähr  $3,5 \cdot 10^7$  Tonnen LDPE pro Jahr mit einer Tendenz zu noch größeren Mengen hergestellt [68]. Eine andere industrielle Anwendung ist die Hydratisierung von leichten Alkenen im überkritischen Zustand zu den entsprechenden Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators. Ethylen kann zum Beispiel bei einer Temperatur von 300 °C und einem Druck von 70 bar im Beisein von Wasser und Phosphorsäure auf einem Silika-Trägermaterial zu Ethanol hydratisiert werden. Die Unternehmen Shell, BP, Erdöl-Chemie und Hibernia-Chemie wenden dieses Verfahren im industriellen Maßstab an. Isopropanol wird von der Firma ICI unter Anwendung eines Wolframoxid-Katalysators bei einer Temperatur von 270 °C und einem Druck von 250 bar aus Propylen und Wasser hergestellt [69]. Der Betrieb VEBA verwendet hierzu bei Temperaturen zwischen 180 °C und 260 °C und bei Drücken bis zu 650 bar Phosphorsäure auf einem Silika-Trägermaterial als Katalysator [70]. Für Anwendungen und Untersuchungen im wissenschaftlichen Bereich gibt noch sehr viel mehr Beispiele, und nur eine kleine Auswahl davon kann hier aufgeführt werden. So wurden zum einen Feinstpartikel von  $\beta$ -Carotin, einem orangefarbigem und vermutlich krebshemmenden Lebensmittel-Zusatzstoff, aus überkritischem Ethylen und Ethan nach dem RESS-Verfahren (siehe Punkt II.1.3) hergestellt [46]. Zum anderen erfolgte die Durchführung und Erforschung von Reaktionen. Bezüglich überkritischem Ethan können die heterogen katalysierte enantioselektive Hydrierung von Ethylpyruvat an einem mit Cinchonidin modifizierten Pt / Aluminium-Katalysator [71], die photoinduzierte Ligandensubstitution von bestimmten Metallcarbonylverbindungen [72] und die Triplet-Triplet Annihilierungsreaktion von Benzophenon [73] als Beispiele angeführt werden. Propan und Hexan im überkritischen Zustand fanden in den letzten Jahren als Reaktionsmedium in Untersuchungen [74-76] zur Verbesserung des Verfahrens der *Fischer-Tropsch-Synthese* [77] Anwendung, bei der aus *Synthesegas* (CO und H<sub>2</sub>) in einer heterogen katalysierten Reaktion Kohlenwasserstoffe erzeugt werden. Für die Luftoxidation von Isobutan zu tert.-Butylalkohol an speziellen in heterogener Weise wirksamen Katalysatoren konnte gezeigt werden, daß sie unter überkritischen Bedingungen bei einer Temperatur von 153 °C und einem Druck von 54 bar effizienter als in den Bereichen des gasförmigen oder des flüssigen Zustands vor sich geht [79, 80]. Es ist außerdem auch möglich, in überkritischen Kohlenwasserstoffen Enzymreaktionen durchzuführen. Zum Beispiel wurde Methylmethacrylat durch eine suspendierte Lipase aus *Candida cylindracea* mit Ethylhexanol in Ethylen und Ethan unter überkritischen Bedingungen umgeestert [81]. Bei Ethan konnte dabei die Aktivität des Enzyms durch Druckveränderungen beeinflusst werden.

Verbindung	kritische Temperatur $T_c [K]$	kritische Temperatur $\Theta_c [^\circ C]$	kritischer Druck $p_c [bar]$
Stickstoff	126,21	-146,94	33,9
Argon	150,87	-122,28	48,98
Krypton	209,41	-63,74	55,0
Ethylen	282,34	9,19	50,41
Xenon	289,73	16,58	58,4
Chlortrifluormethan	302	29	38,70
Kohlendioxid	304,21	31,06	73,825
Ethan	305,4	32,3	48,84
Distickstoffoxid	309,57	36,42	72,55
Schwefelhexafluorid	318,69	45,54	37,7
Propylen	364,85	91,70	46,01
Propan	369,82	96,67	42,50
Dichlordifluormethan	384,95	111,80	41,36
Isobutan	407,85	134,70	36,30
n-Butan	425,14	151,99	37,84
n-Pentan	469,69	196,54	33,64
Trichlorfluormethan	471,2	198,1	44,1
2,3-Dimethylbutan <sup>3</sup>	500,0	226,9	31,31
tert.-Butylalkohol	506,21	233,06	39,73
n-Hexan	507,7	234,6	30,10
Isopropanol	508,3	235,2	47,62
Methanol	512,64	239,49	80,92
Ethanol	513,92	240,77	61,32
Cyclohexan	553,5	280,4	40,7
Benzol	562,16	289,01	48,98
Toluol	591,79	318,64	41,04
Wasser	647,14	373,99	220,6

Tabelle II.2: Kritische Daten verschiedener chemischer Substanzen [61, 62].

<sup>3</sup> 2,3-Dimethylbutan wird in der Gaschromatographie als Bezugssubstanz verwendet.

Auch einige Chlorfluorkohlenstoffverbindungen (CFK) [77, 82] sind in Tabelle II.2 berücksichtigt. Chlortrifluormethan weist darunter eine besonders günstig gelegene kritische Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur auf, und auch der kritische Druck ist relativ niedrig. Grundsätzlich wäre diese Verbindung dadurch für die Verwendung als überkritisches Fluid interessant, da relativ geringe technische Anforderungen damit verbunden sind. Hinzu kommt, daß die aufgelisteten Chlorfluorkohlenstoffverbindungen thermisch und chemisch sehr beständig sind. Sie sind nicht brennbar und nur relativ wenig toxisch. Seit einigen Jahren sind diese lange Zeit technisch in großem Umfang verwendeten Verbindungen jedoch in Mißkredit geraten. Es besteht der begründete Verdacht, daß die Ozonschicht der Erde durch sie geschädigt werden kann, wenn sie in die Stratosphäre gelangen [83]. Demnach können sie durch harte solare UV-Strahlung photolysiert werden, wobei Chlorradikale entstehen. Diese wiederum reagieren in einer komplexen Reaktionsfolge mit dem Ozon, das die Erde kugelschalenförmig umgibt. Als Resultat ergibt sich eine Schwächung dieses relativ dünnen Gasman­tels. Harte UV-Strahlung kann dann weniger stark gefiltert aus dem Weltraum bis zur Erdoberfläche vordringen und bei den dort lebenden Menschen verstärkt Hautkrebs verursachen. Aus diesem Grund wurde 1986 von 31 Nationen beschlossen, den Verbrauch der in dieser Weise vermutlich gefährlichen Verbindungen einzufrieren und ab 1992 zu verringern. Der dargelegte Sachverhalt begründet ausreichend, weswegen von Chlorfluorkohlenstoffverbindungen als Lösungsmittel auch unter überkritischen Bedingungen Abstand genommen wird.

Neben Stickstoff sind auch noch die anorganischen Verbindungen Kohlendioxid, Distickstoffoxid (Lachgas), Schwefelhexafluorid und Wasser in Tabelle II.2 enthalten. Wegen seiner vielen besonderen Vorzüge wird Kohlendioxid ganz besonders häufig in der Technologie überkritischer Fluide eingesetzt. Hierauf wird an anderer Stelle ausführlich eingegangen (siehe Punkt II.2.1). Lachgas besitzt eine günstige kritische Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur. Von Nachteil bei dieser Verbindung ist, daß sie brandfördernd ist. Außerdem hat sie eine narkotische Wirkung, wenn sie eingeatmet wird. Bei Vorhandensein einer genügenden Menge Sauerstoff ist sie jedoch praktisch ungiftig. Gelegentlich findet Distickstoffoxid damit auch Anwendung als überkritisches Fluid [84]. Für manche Verbindungen ist Lachgas als Extraktionsmittel im Vergleich zu Kohlendioxid besser geeignet. Letzteres kann nämlich mit Aminen Carbamate bilden [85], welche in diesem überkritischen Fluid nicht löslich sind. Auch für Lipide ist Distickstoffoxid das bessere Solvens als Kohlendioxid [86, 87]. Schwefelhexafluorid hat ebenfalls eine kritische Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur, die es für die technische Verwendung als überkritisches Fluid interessant macht. Auch der moderate kritische Druck und die Ungiftigkeit und Ungefährlichkeit dieser Verbindung tragen hierzu bei. Überkritisches Schwefelhexafluorid erwies sich als Lösungsmittel, in dem auch Enzymreaktionen durchgeführt werden können. Bei der Umesterung von Methylmethacrylat mit Ethylhexanol durch eine suspendierte Lipase aus *Candida cylindracea* stellte es sich im Vergleich mit überkritischem Ethylen und Ethan sogar als das bessere Solvens heraus [81]. Das ungiftige, ungefährliche, in überaus großer Menge verfügbare und billige Wasser ist durch sehr hohe kritische Konstanten charakterisiert. Dadurch sind an technische Anwendungen wie die Oxidation in überkritischem Wasser (siehe Punkt II.1.3) sehr hohe apparative Anforderungen gestellt.

## II.2 Überkritisches Kohlendioxid

Überkritisches Kohlendioxid wird in der Fluidtechnologie ganz besonders häufig eingesetzt. Es ist auch das Lösungsmittel der Wahl, für das die in dieser Arbeit beschriebene Apparatur errichtet wurde.

Ein Phasendiagramm von Kohlendioxid zeigt Abbildung II.3. Der Tripelpunkt dieser anorganischen Verbindung liegt bei einer Temperatur  $\Theta_t$  von  $-56,57^\circ\text{C}$  bzw.  $T_t$  von  $216,58\text{ K}$  und einem Druck  $p_t$  von  $5,18\text{ bar}$ . Die Sublimationsdruckkurve läßt sich von dort bis hinab zu einer Temperatur  $T$  von  $90\text{ K}$  nach folgender Formel berechnen [62]:

$$p = p_t \cdot \exp \left( A \cdot \left( 1 - \frac{T_t}{T} \right) + B \cdot \ln \left( \frac{T}{T_t} \right) + C \cdot \left( \frac{T}{T_t} - 1 \right) + D \cdot \left[ \left( \frac{T}{T_t} \right)^2 - 1 \right] + E \cdot \left[ \left( \frac{T}{T_t} \right)^3 - 1 \right] \right) \quad \text{Gl. II.1}$$

Hierin sind die Größen  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  Konstanten, die unabhängig vom Druck und von der Temperatur sind. Ihre Werte betragen:  $A = 14,57893$ ,  $B = -14,48067$ ,  $C = 65,35685$ ,  $D = -47,14593$  und  $E = 14,53922$ .

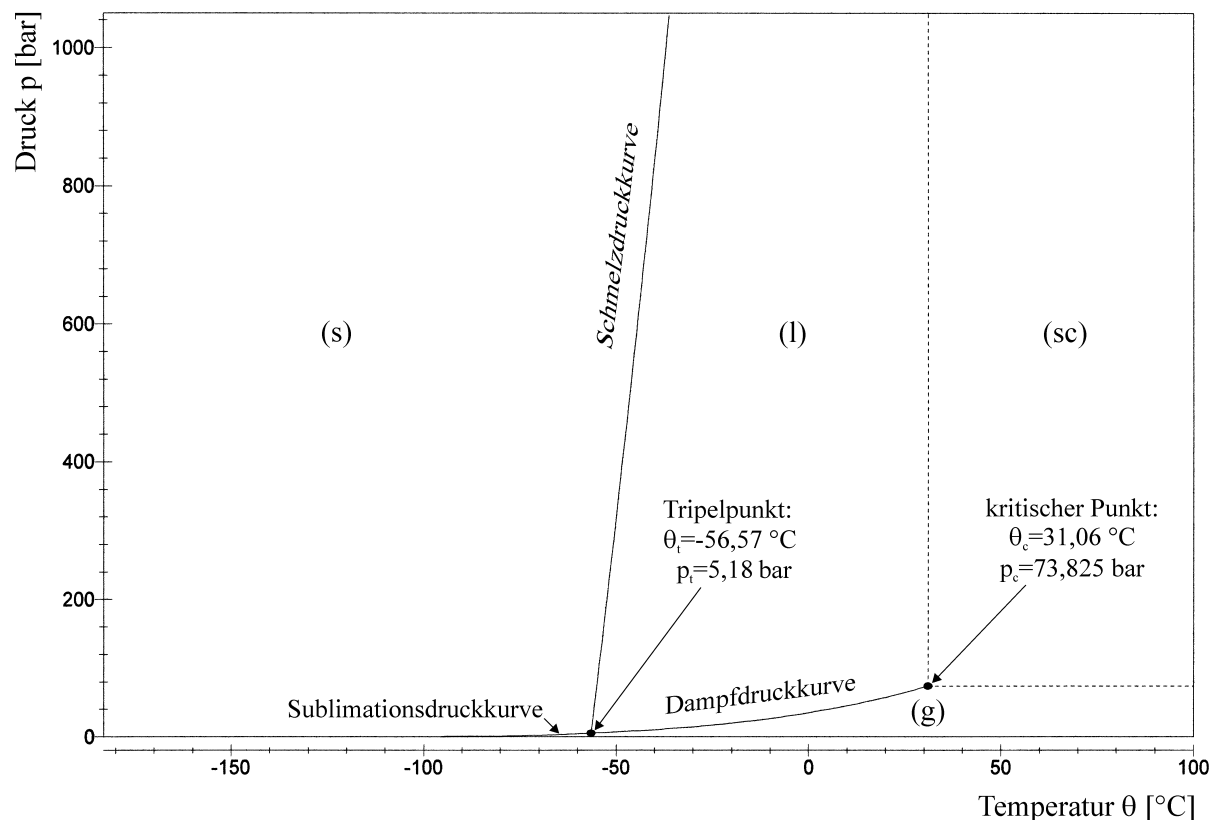


Abbildung II.3: Phasendiagramm von Kohlendioxid.

Der Dampfdruckkurve ist zu eigen, daß sie ausgehend vom Tripelpunkt durch den kritischen Punkt beendet wird. Letzterer liegt bei Kohlendioxid bei einer kritischen Temperatur  $\Theta_c$  von  $31,06^\circ\text{C}$  bzw.  $T_c$  von  $304,21\text{ K}$  und einem kritischen Druck  $p_c$  von  $73,825\text{ bar}$ . Die Berechnung der Dampfdruckkurve ist durch die nachstehende Gleichung ermöglicht [62]:

$$p = p_c \cdot \exp \left( a_0 \cdot \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1,935} + \sum_{i=1}^4 a_i \cdot \left( \frac{T_c}{T} - 1 \right)^i \right) \quad \text{Gl. II.2}$$

Dabei haben die druck- und temperaturunabhängigen Konstanten  $a_0$  bis  $a_4$  folgende Werte:  $a_0 = 11,377371$ ,  $a_1 = -6,8849249$ ,  $a_2 = -9,5924263$ ,  $a_3 = 13,679755$ ,  $a_4 = -8,6056439$ .

Die Schmelzdruckkurve, die ebenfalls vom Tripelpunkt ausgeht, läßt sich bis zu einer Temperatur  $T$  von 237 K nach folgender Beziehung ermitteln [62]:

$$p = p_t \cdot \left( 1 + \exp \left( 3 \cdot \ln \left( \frac{T}{T_t} \right) + \ln K \right) - K \right) \quad \text{Gl. II.3}$$

Bei der hierin enthaltenen Größe  $K$  handelt es sich um eine Konstante, die unabhängig von Druck und Temperatur ist. Ihr Wert beträgt:  $K = 648,13886$ .

### II.2.1 Besondere Vorzüge

Daß Kohlendioxid in der Technologie überkritischer Fluide so häufig Anwendung findet, begründet sich durch die zahlreichen Vorzüge, welche diese Substanz mit sich bringt.

Von besonders großer Bedeutung ist, daß es durch einen günstig liegenden kritischen Punkt (siehe Tabelle II.2) charakterisiert ist. Der kritische Druck (73,825 bar) ist zwar vergleichsweise hoch, wichtiger ist jedoch, daß die kritische Temperatur (31,06 °C) nicht weit von der Raumtemperatur (25 °C) entfernt ist. Als Folge davon sind die technischen Anforderungen an die notwendigen Druckapparaturen nicht allzu groß, was sich günstig auf die Investitionskosten für solche Anlagen auswirkt. Darüber hinaus ist überkritisches Kohlendioxid damit auch interessant als Solvens für thermolabile Substanzen und als Prozeßmedium für biokatalysierte Reaktionen. Die meisten Enzyme haben in dem Temperaturbereich, der etwas oberhalb der kritischen Temperatur von Kohlendioxid liegt, ihre optimale Aktivität.

Ein sehr wichtiger Vorzug von Kohlendioxid ist seine toxikologische und physiologische Unbedenklichkeit. Die Verbindung, die zu 0,03 Vol.-% [63] auch in der Luft enthalten ist, kann in nicht allzu hohen Konzentrationen als ungiftig betrachtet werden (MAK-Wert: 9000 mg/m<sup>3</sup> [396]). Überkritisches Kohlendioxid ist dadurch als Lösungsmittel in der Lebensmitteltechnologie und in den Industriezweigen der Herstellung von pharmazeutischen Mitteln und Kosmetika von besonderem Interesse. Es gibt bereits mehrere Anwendungen im Produktionsmaßstab (siehe Punkt II.2.2), und die Entwicklung von weiteren wird vorangetrieben. Die Unbedenklichkeit von Kohlendioxid spiegelt sich auch in verschiedenen Rechtsgrundlagen wieder. Nach § 11 Abs. 2 Nr. 2 des **Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-gesetzes (LMBG)** [580] in seiner Neufassung vom 9. September 1997 ist Kohlendioxid neben destilliertem oder demineralisiertem Wasser, Luft und Stickstoff vom Zusatzstoffverbot für Lebensmittel ausdrücklich ausgenommen. Durch die am 8. November 1991 erlassene *Extraktionslösungsmittelverordnung (ELV)* [581] wurde die *Richtlinie 88/344/EWG* [582] des Rates der Europäischen Gemeinschaften vom 13. Juni 1988 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über *Extraktionslösungsmittel, die bei der Herstellung von Lebensmitteln und Lebensmittelzutaten verwendet werden*, in das deutsche nationale Recht umgesetzt. Nach Anlage 1 zu § 2 Abs. 2 Nr. 1 Buchstabe c ELV ist Kohlendioxid als „allgemein verwendbares Extraktionslösungsmittel“ bezüglich der Herstellung von Lebensmitteln ausgewiesen.

Ein wichtiger wirtschaftlicher Faktor ist außerdem, daß Kohlendioxid in großen Mengen und relativ billig zur Verfügung steht. Es fällt in großem Maßstab als Nebenprodukt bei der industriellen Ammoniakproduktion und in bestimmten Fermentationsprozessen an. Aus Rauchgasen, die durch die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Heizstoffe entstehen, läßt es sich überdies günstig gewinnen [88]. Auch aus der Luft kann Kohlendioxid entnommen werden. Da Kohlendioxid nicht extra für die Verwendung in der Fluidtechnologie erzeugt wird, sondern ohne Zutun in großen Mengen überschüssig als industrielles Nebenprodukt zur Verfügung steht, wird der Treibhauseffekt und damit die Erwärmung des Weltklimas [89] nicht zusätzlich gefördert. Dafür besteht die Chance und das Bestreben, ökologisch bedenkliche organische Lösungsmittel durch das umweltneutrale überkritische Kohlendioxid zu ersetzen. Das industriell im Überschuß anfallende Nebenprodukt mit klimagefährdendem Charakter, das zum größten Teil früher oder später in die Atmosphäre gelangt, kann so zuvor noch eine umweltfreundliche Verwendung erhalten.

Für die Verwendung als Prozeßmedium und die Herstellung von Verfahrensanlagen ist außerdem das vorteilhafte chemische Verhalten bedeutend. Kohlendioxid besitzt zum einen die günstige Eigenschaft, daß es relativ inert ist. Nur in wenigen Fällen kann es mit gelösten Substanzen Reaktionen eingehen. Zum anderen wirkt es nur dann schwach korrosiv, wenn Wasser zugegen ist. Beim Bau von Druckapparaturen genügt es deswegen, auf die Verwendung edler Stähle zu achten (siehe hierzu Punkt III.5). Vom Sicherheitsaspekt her ist neben der Ungiftigkeit der Verbindung wichtig, daß Kohlendioxid weder brennbar noch explosionsgefährlich ist.

## II.2.2 Technische Anwendungen

Überkritisches Kohlendioxid wird aufgrund seiner zahlreichen vorteilhaften Eigenschaften (siehe Punkt II.2.1) in einer Vielzahl von technischen Anwendungen verwendet, und weitere Einsatzmöglichkeiten werden entwickelt. Im Folgenden sei ein Überblick [10, 11, 97] darüber unter Berücksichtigung von Industrie und Forschung gegeben.

Bis heute erfährt überkritisches Kohlendioxid seinen Einsatz weitaus am häufigsten in SFE-Extraktionsprozessen. Hierin konnte es sich auch auf industrieller Ebene in mehreren Anwendungen, vor allem in der Lebensmitteltechnologie, durchsetzen. In Tabelle II.3 sind verschiedene Extraktionsprozesse, die wirtschaftlich sind, und Firmen, von denen diese betrieben werden, aufgelistet.

Am bekanntesten ist das Verfahren der Entkoffeinierung von Kaffee mit überkritischem Kohlendioxid [15, 98, 99]. Es geht zurück auf ein Patent von K. Zosel [100] aus dem Jahr 1970, das von ihm am Max-Planck-Institut für Kohleforschung (Mülheim) entwickelt wurde. Es werden dabei grüne Kaffeebohnen mit einem bestimmten Wassergehalt mit überkritischem Kohlendioxid behandelt. Bemerkenswert ist, daß das Koffein auf diesem Wege hochselektiv herausgelöst werden kann. Stoffe, die beim anschließenden Rösten zur Bildung des Aromas beitragen, gehen den Kaffeebohnen nicht verloren. Von größter Bedeutung jedoch ist, daß nach der Druckentspannung mit Sicherheit keine giftigen Lösungsmittelrückstände in ihnen verbleiben. Damit hat das Verfahren der Entkoffeinierung von Kaffee mit überkritischem Kohlendioxid einen entscheidenden Vorteil gegenüber dem, das die Chlorkohlenwasserstoffe Methylenchlorid oder Trichlorethylen als Extraktionslösungsmittel in Gebrauch nimmt. Von diesen bei der herkömmlichen Entkoffeinierungsmethode verwendeten Solventien wird vor allem in der Lebensmitteltechnologie zunehmend abgerückt, da sie im Verdacht stehen, krebserregend [77] zu sein. Heute werden weltweit mehr als 100 000 Tonnen Kaffee jährlich mit überkritischem Kohlendioxid entkoffeiniert [56]. Ein Verfahren zur Beseitigung von Koffein aus schwarzem Tee unter Erhalt des vollen Aromas wurde von Vitzthum und Hubert aus-



gearbeitet und patentiert [101]. Diese beiden Erfinder sind außerdem noch an vielen weiteren Patententwicklungen [102-109] im Zusammenhang mit überkritischem Kohlendioxid maßgeblich beteiligt.

Der größte Teil des heute produzierten Tabaks wird zur Herstellung von Zigaretten verwendet. Wegen der gesundheitsschädlichen Wirkungen des Rauchens besteht durch den Verbraucher das Bedürfnis nach leichtem Tabak. Darunter wird ein Produkt verstanden, das bei der Verbrennung im Rauch wenig Nicotin und Kondensatstoffe enthält. Bei der Behandlung von Tabak mit organischen Lösungsmitteln zum Zwecke der Extraktion der gesundheitsschädlichen Substanzen besteht das Problem, daß das pflanzliche Material eine gummiartige Struktur annimmt. Hieraus ergeben sich wiederum Schwierigkeiten bei der Verarbeitung des Tabaks. Als besonders gut geeignetes Extraktionslösungsmittel hat sich dagegen überkritisches Kohlendioxid bewährt [102, 103]. Durch die Behandlung von Tabak mit diesem Solvens in Gegenwart von Wasser läßt sich der Nicotingehalt im biologischen Material und im daraus entstehenden Hauptrauch um ca. 95 % verringern [90]. Bei der Entspannung des Kohlendioxids stellt sich durch das Austreten von Gasresten aus den pflanzlichen Fasern zudem eine gewisse Volumenzunahme ein. Dies ist von wirtschaftlichem Interesse, weil dadurch mit der gleichen Gewichtsmenge Tabak mehr Zigaretten hergestellt werden können und weil die Erzeugnisse besser brennen.

Aus Rationalisierungsgründen werden in der Brauindustrie zunehmend Hopfenextrakte verwendet. Diese enthalten in konzentrierter Form die wertvollen Anteile der Hopfenharze, verschiedene Lupulone und Humulone [77]. Vor allem letztere ergeben nach einer Isomerisierung beim Brauprozess den typischen Bittergeschmack. Im konventionellen Verfahren werden Hopfenextrakte mit Hilfe des Lösungsmittels Methylenchlorid, das im Verdacht steht, carcinogen zu sein [77], hergestellt. Nach dem Lösen der Harze muß dieses Solvens abgedampft werden, wobei in der entstehenden pastösen Masse maximal 2,2 Gew.-% davon zurückbleiben dürfen [90]. Hopfenextrakte ohne gesundheitsgefährdende Lösungsmittelrückstände können mit Hilfe von überkritischem Kohlendioxid hergestellt werden [91, 104]. Schon durch einen einstufigen Abscheidungsprozeß durch Druckabsenkung können hochwertige Hopfenextrakte mit besten Ausbeuten an Humulonen und guten Extraktionsgraden an Lupulonen erhalten werden.

In der Lebensmittelindustrie kommen gleichfalls aus Rationalisierungsgründen immer häufiger Extraktkonzentrate von Gewürzen zum Einsatz. Diese Oleoresine werden als um so wertvoller eingestuft, je besser sie das Aroma, den Geschmack, die Schärfe und/oder andere sensorische Eigenschaften des Ausgangsmaterials infolge einer Verdünnung wiederherstellen. Bei der Verwendung herkömmlicher Extraktionslösungsmittel (z. B. Methylenchlorid) zur Herstellung von Oleoresinen verbleiben in diesen jedoch meist Rückstände davon, welche geschmacksverändernd oder möglicherweise auch gesundheitsschädlich sein können. Manchmal sind die Geruchs- und Geschmackskomponenten von Gewürzen auch temperaturempfindlich, so daß ein einfaches Abdampfen des Lösungsmittels unter Temperatureinsatz, bedingt durch chemische Reaktionen, zu einem Verlust oder einer Veränderung des ursprünglichen Aromas führt. Auch für die Herstellung von Oleoresinen bietet sich deswegen in vielen Fällen der Einsatz von überkritischem Kohlendioxid als Extraktionslösungsmittel an [105]. Zum einen hinterläßt es in den lebensmitteltechnisch verwendeten Konzentraten keine geschmacksverändernden oder toxischen Stoffe, und zum anderen können die extrahierten Substanzen leicht durch Druckerniedrigungen und ohne Anwendung höherer Temperaturen gewonnen werden. Einer Gewürzextraktion mit überkritischem Kohlendioxid werden zum Beispiel schwarzer Pfeffer [92], Muskatnüsse und Chillies unterzogen. Es werden dabei sehr gute prozentuale Ausbeuten an Piperin, etherischem Öl und Capsaicin erreicht [90].

Prozeß	Firma
Entkoffeinierung von Kaffee	Kaffee HAG AG (Bremen, Deutschland) General Foods (Houston, Texas, USA) Hermesen (Bremen, Deutschland) SKW-Trostberg (Pozzillo, Italien)
Entkoffeinierung von Tee	SKW-Trostberg (Münchsmünster, Deutschland)
Extraktion von Fettsäuren aus Biertreber	Marbert GmbH (Düsseldorf, Deutschland)
Nikotinextraktion	Philip Morris (Hopewell, Virginia, USA)
Aufreinigung von Pyrethrumextrakt <sup>4</sup>	Agrofarm, Großbritannien
Hopfenextraktion	Pfizer Hops Extraction (Sydney, Nebraska, USA) Hopfenextraktion HVG Barth, Raiser & Co. (Wolnzach, Deutschland) Hops Extraction Corp. Of America (Yakima, Washington, USA) J. I. Haas, Inc. (Yakima, Washington, USA) Carlton United Breweries Ltd. (Melbourne, Australia)
Hopfen- und Gewürzextraktion	SKW-Trostberg (Münchsmünster, Deutschland) Pauls & White, Reigat, Großbritannien
Aromastoffextraktion	Camilli Albert & Louie, Grasse, Frankreich Flavex GmbH, Rehlingen, Deutschland
Maisölextraktion	Mohri Oil Mills, Japan
Farbstoffextraktion aus rotem Pfeffer	Mohri Oil Mills, Matsuzaka, Japan Fuji Flavor, Japan Sumitomo Seoko, Japan Yasuma, Japan Hasegawa Koryo, Japan Takasago Foods, Japan

Tabelle II.3: Industriell angewandte Extraktionsprozesse unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxid [12].

Als extraktionsähnliches Verfahren kann die industrielle Teilereinigung [23] mit überkritischem Kohlendioxid angesehen werden. Mit dieser Methode, die vorzugsweise fertigungsintegriert angewandt wird, werden öl- oder fettkontaminierte Bauteile nach ihrer Herstellung oder vor einer Weiterverarbeitung gesäubert. Als Lösungsmittel dient überkritisches Kohlendioxid. Es nimmt die anhaftenden Verunreinigungen auf und kann anschließend rückstandsfrei und ohne daß ein Nachtrocknen notwendig wäre entfernt werden. Von großem praktischen Wert ist die Methode vor allem für kleine, hochporöse und/oder mechanisch empfindli-

<sup>4</sup> Pyrethrum ist ein Insektizid, welches aus getrockneten Blütenköpfen verschiedener Chrysanthemum-Arten durch Extraktion oder Pulverisieren gewonnen werden kann.

che Gegenstände (z. B. Platinen). Insbesondere ist sie für die Entölung von Sintermetallteilen sehr gut geeignet. Vorteile bringt es, wenn die zu reinigenden Gegenstände während des Prozesses bewegt werden oder wenn das überkritische Kohlendioxid mit einer turbulenten Strömung einwirkt. Die Effektivität der Säuberung der heikleren Stellen der Bauteile (z. B. Gewinde, Sacklöcher) wird dadurch verbessert. Die Unternehmen Draper Laboratories (Cambridge, Massachusetts, USA) und Litton Industries (Salt Lake City, Utah, USA) benützen Anlagen gemäß einem Anwenderverfahren der Firma CF Technologies (Hyde Park, Massachusetts, USA) zur Reinigung von Metallteilen [59].

In Wissenschaft und Technik sind viele weitere Extraktionsprozesse mit überkritischem Kohlendioxid Gegenstand von Untersuchungen zum Zwecke der Forschung und der Verfahrensentwicklung:

Infolge einer industriellen oder militärischen Nutzung als Deponien, Produktionsstätten oder Stationierungsstandorte kommt es immer wieder zur Kontaminierung von Bodenflächen mit giftigen und/oder umweltgefährdenden Stoffen. Oftmals sind es die hohen Kosten, die dazu führen, daß notwendige Sanierungen aufgeschoben werden. Häufig werden dann nur notwendige Sicherungsmaßnahmen durchgeführt, bei denen lediglich eine gewisse Reduzierung des Gefährdungspotentials der chemischen Schadstoffe erreicht wird. Zum einen bleibt damit die Umweltgefährdung durch die verseuchten Böden teilweise erhalten und zum anderen werden die Sanierungskosten letztendlich doch fällig, wenn die Bodenflächen zu einem späteren Zeitpunkt wieder genutzt werden sollen, so daß insgesamt mehr Gelder aufgewendet werden. Aus diesen Gründen besteht das Interesse, kostengünstigere innovative Sanierungsverfahren zu entwickeln. Hauptsächlich für organische Kontaminationen hat sich diesbezüglich die Bodensanierung durch *Hochdruckextraktion (HDE)* [93, 94] mit überkritischem Kohlendioxid als vielversprechend herauskristallisiert. Kostenabschätzungen ergaben, daß dieses Verfahren mit einem vergleichsweise niedrigen finanziellen Aufwand verbunden ist, so daß es eine wirtschaftlich interessante Alternative zu etablierten Sanierungsmethoden darstellen kann. Weitere Vorteile sind die sehr gute Fähigkeit von überkritischem Kohlendioxid, in Materialien einzudringen und Stoffe herauszulösen sowie die erleichtert mögliche Abscheidung der Schadstoffe und die damit verbundene einfache Regenerierbarkeit des Lösungsmittels. Durch Tests wurde gezeigt, daß eine Reihe unterschiedlicher Stoffklassen aus verschiedenen Bodentypen extrahiert werden kann. Die Hochdruckextraktion zur Sanierung kontaminierten Erdreiches ist zum Beispiel anwendbar bei Verschmutzungen mit Mineralölen, Benzol, Toluol, Xylol, chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Hexachlorcyclohexan, Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol, polychlorierten Biphenylen (PCB), Dioxinen sowie mit explosiven und toxischen Kampfstoffen wie Trinitrotoluol (TNT) und S-Lost. Auch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die besonders schwerflüchtig sind, lassen sich mit diesem Verfahren aus Böden beseitigen.

Nach der Extraktion von gefährlichen Stoffen aus festen Materialien oder auch aus Flüssigkeiten durch überkritisches Kohlendioxid wäre es vorteilhaft, diese in einem unmittelbar darauffolgenden zweiten Verfahrensschritt unschädlich zu machen. Eine vollständige Vernichtung der Schadstoffe so wie bei dem SCWO-Verfahren, der Oxidation in überkritischem Wasser (siehe Punkt II.1.3), ist hierbei erstrebenswert. Neben der Einsparung verschiedener Arbeitsschritte könnten in dem Kombinationsverfahren Risiken durch den Transport und die weitere Handhabung der gefährlichen Chemikalien vermieden werden [23]. Erste Experimente [60] an den Modellsubstanzen Ethanol, Methanol und Toluol führten zu dem Ergebnis, daß die Oxidation dieser Verbindungen in überkritischem Kohlendioxid durch Luftsauerstoff mit ebenso hohen Umsetzungsraten durchgeführt werden kann wie bei der Durchführung eines entsprechenden SCWO-Prozesses. Bei Methanol war sogar eine niedrigere Zündtemperatur festzustellen. Am Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT) in

Pfinztal wird an der Weiterentwicklung des kombinierten Verfahrens zur Gefahrstoffvernichtung geforscht.

Ein interessanter Prozeß zur Abfallverwertung, der kurz vor der Kommerzialisierung steht, ist die Aufbereitung von ölhaltigen Schleifschlämmen, die bei der Bearbeitung von Glas und Metall anfallen [23, 95, 96]. Der Sonderabfall besteht aus Metallstaub oder Glasmehl, welche mit Schleifmittelabrieb, Kühlschmierstoffen und zusätzlichen Verunreinigungen vermischt sind. Durch Behandlung mit überkritischem Kohlendioxid ist es möglich, hieraus wiederverwendbare Komponenten zu gewinnen. Zum einen können die aus den Schleifschlämmen herausgelösten Kühlschmierstoffe durch einen Abscheidungsprozeß in wiedereinsatzbarer Form zurückerhalten werden. Daraus ergibt sich der Vorteil, daß Frischöl bei der Bearbeitung von Glas oder Metall eingespart wird. Zum anderen bleiben das Glasmehl bzw. der Metallstaub nach der Behandlung in einer Form zurück, die ein Wiederverwenden dieser Materialien ermöglicht. Das als *EMSIC (Entölung von Metallschleifschlämmen in CO<sub>2</sub>)* bezeichnete Verfahren wurde 1996 mit einem Umweltpreis der *Abfallberatungsagentur Baden Württemberg (ABAG)* ausgezeichnet. Die Lizenz dafür erwarb 1998 die *Hessische Industriemüll Technologie GmbH (HIMTECH)*.

Das Polyen  $\beta$ -Carotin findet in der Lebensmitteltechnologie Anwendung als gelber Farbstoff (EG-Nr. E 160 a), zum Beispiel für Butter, Margarine und Käse sowie in Fruchtsäften und Limonaden. Auch in der Kosmetikindustrie wird die Farbigkeit dieser Verbindung genutzt. Des weiteren wird  $\beta$ -Carotin als Futtermittelzusatz, als Antioxidans und in medizinischen Präparaten als Vitamin A-Vorstufe verwendet [77]. Die Antitumor-Wirkung von  $\beta$ -Carotin [78], die wissenschaftlich durch epidemiologische Studien nachgewiesen wurde, könnte das Interesse an dieser Substanz noch steigern. Ein hoher Anteil der industriell in großen Mengen benötigten Verbindung wird synthetisch über Vitamin A, das nach einer Wittig-Reaktion [110, 111] gebildet wird, hergestellt [112]. Geringe Mengen von gesundheitsschädlichen Chemikalien, die bei der Synthese als Reagens oder Solvens verwendet werden, verbleiben im hergestellten  $\beta$ -Carotin und können auf diesem Wege in Lebensmittel, Kosmetika und medizinische Präparate hineingelangen. Ähnliche Vorgänge wurden bei Nahrungsmitteln zum Beispiel schon nachgewiesen [113]. Es ist daher ein Forschungsinteresse, Extraktionsverfahren mit dem ungiftigen überkritischem Kohlendioxid für  $\beta$ -Carotin aus pflanzlichen Quellen zu verbessern und konkurrenzfähig zu machen [114, 115]. Die Verbindung ist in vielen Früchten und Gemüsesorten enthalten [116]. Mit überkritischem Kohlendioxid wurde  $\beta$ -Carotin unter verschiedenen Bedingungen bereits aus Moltebeeren [117], Paprika [118], Karotten [114, 119, 120], Kartoffeln [121] und Tomaten [122, 123] sowie aus Kürbissen, Grünkohl, Zucchini, Brokkoli, Mais und weiteren pflanzlichen Ursprüngen [120] extrahiert.

Eine vorteilhafte Einsatzmöglichkeit von überkritischem Kohlendioxid als Extraktionslösungsmittel bietet sich außerdem für die lederverarbeitenden Industrie an [124]. Der natürliche Fettgehalt von Schafhäuten kann mitunter relativ hoch sein. Damit Lederartikel von hoher Qualität daraus hergestellt werden können, muß er bis auf ein bestimmtes Maß reduziert werden. In konventionellen Entfettungsverfahren werden dazu organische Extraktionslösungsmittel verwendet, welche oft aus Gründen des Schutzes von Gesundheit und/oder Umwelt bedenklich sind. Wäßrige Systeme mit Tensidzusätzen als Alternative bringen den ökologischen Nachteil großer Abwassermengen mit sich. Alle diese Probleme können mit der Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als Fettlösemedium umgangen werden, da es ungiftig und umweltfreundlich ist und leicht als Solvens regeneriert werden kann. Bezüglich der Entfettung werden dabei außerdem hohe Wirkungsgrade erzielt.

In der großtechnischen Produktion ist die Chromatographie mit überkritischen Fluiden (SFC) von wesentlich geringerer Bedeutung als die Extraktion (SFE). Für analytische Laboruntersuchungen ist diese Methode häufiger einsetzbar. So ist in Europa die einzige SFC-Anwendung im Produktionsmaßstab [11] die Fraktionierung von Fettsäureestern [125, 126], die von Fisch-

öl abstammen. Wegen der Bedeutung des Verfahrens für die Lebensmittelindustrie wird auch hier das ungiftige und physiologisch unbedenkliche Kohlendioxid als überkritisches Fluid verwendet. Fischöle enthalten einen hohen Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, welche ihnen eine besondere ernährungsphysiologische Bedeutung geben [77]. So neigen Eskimos, die viel Fisch essen, kaum zu Herzerkrankungen, obwohl sie sich hochkalorisch und fettreich ernähren. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren haben nämlich eine positive Wirkung auf die Prävention und Behandlung von Arteriosklerose und Herz-Kreislauf-Krankheiten. Der diätetisch günstigste Effekt der mehrfach ungesättigten Fettsäuren ist hauptsächlich der Eicosapentaensäure und der Docosahexaensäure zuzuschreiben. Diese Substanzen kommen in vielen Fischarten zu hohen Anteilen vor. Die Chromatographie mit überkritischem Kohlendioxid kann beispielsweise auch dazu benützt werden, um das Triglyceridgemisch von Sardinöl nach dem Grad der Ungesättigtheit seiner Bestandteile zu fraktionieren [127].

Beim Färben nach der SFD-Technik [31-39] ist überkritisches Kohlendioxid wegen seiner zahlreichen vorteilhaften Eigenschaften (siehe Punkt II.2.1) prädominierend. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen ist es in vielen Fällen den Prozeßmedien herkömmlicher Färbverfahren überlegen. Große Beiträge zur Entwicklung der SFD-Technik wurden durch die Firmen Uhde Hochdrucktechnik GmbH (Hagen) und Ciba Geigy (Basel) in Zusammenarbeit mit dem Deutschen Textilforschungszentrum Nord-West (DTNW) in Krefeld geleistet. Zum Beispiel können dadurch Textilien aus Polyester schon zum gegenwärtigen Zeitpunkt im kommerziellen Ausmaß gefärbt werden. Während die Firma Uhde die Entwicklung entsprechender Hochdruckanlagen vorantrieb, arbeitete das Unternehmen Ciba Geigy an der Synthese geeigneter Farbstoffe [10].

Polyesterfasern werden im herkömmlichen Verfahren [32] in Wasser als Prozeßmedium gefärbt. Es werden dabei hydrophobe Dispersionsfarbstoffe verwendet, welche in die wasserabweisenden Polyesterfasern eindringen können. Da die Löslichkeit dieser Farbstoffklasse in Wasser extrem schlecht ist, müssen den wäßrigen Färbeflotten Egalisierungsmittel (z. B. Tenside) zugesetzt werden. Nur moleküldispers gelöste Farbstoffe können in die Fasern eindiffundieren. Da das Eindringen in die Poren sich nur langsam vollzieht, ist ein relativ großer Zeitaufwand zum Färben nötig. Im Anschluß an diesen Vorgang erfolgt noch ein Nachreinigungsschritt unter Verwendung von Wasser. Durch das gesamte Färbverfahren entstehen große Abwassermengen, die umweltbelastende Chemikalien mit sich führen.

Wird überkritisches Kohlendioxid als Färbemedium eingesetzt, so ergeben sich daraus viele Vorteile [32]. Zum einen müssen keine zusätzlichen Chemikalien mehr als Egalisierungsmittel zugegeben werden. Die Farbstoffe werden durch das überkritische Kohlendioxid ohne weitere Zusätze gut gelöst. Zum anderen erfolgt das Eindringen der Farbmoleküle in die Polyesterfasern schneller, so daß der Färbeprozess beschleunigt ist. Hierfür sind einerseits die hervorragenden Transporteigenschaften überkritischer Fluide und andererseits die Fähigkeit von Kohlendioxid, Polymere zu quellen [128-130] und damit ihre Poren zu weiten, verantwortlich. Des weiteren sind im Anschluß an das eigentliche Färben kein Nachreinigungs- und kein Trocknungsvorgang mehr erforderlich. Durch Absenken des Betriebsdrucks wird Kohlendioxid auf einfache Weise regeneriert. Überschüssiger Farbstoff fällt dabei als Pulver aus. Beides kann später wieder verwendet werden. Von größter Bedeutung ist, daß während des gesamten Färbeprozesses kein Wasser benötigt wird. Dies stellt einen großen ökologischen Vorteil dar, da es nicht zum Entstehen von mit Chemikalien belasteten Abwässern kommt. Aus dem Wegfall des Trocknungsprozesses ergibt sich überdies eine Energieeinsparung. Die relativ hohen Investitionskosten für die notwendigen Hochdruckapparaturen können dadurch und durch den geringeren Zeitaufwand für das Färben bald amortisiert werden. Danach ergeben sich Kosteneinsparungen.

Baumwolle kann auch nach der SFD-Technik unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als Prozeßmedium gefärbt werden, obgleich dies wegen der hydroplastischen

Natur der Fasern schwieriger ist [37]. Werden sie ausgetrocknet, so besteht eine zunehmende Wahrscheinlichkeit, daß sie eine glasartige Struktur annehmen, in der nur mehr sehr schwer Farbstoffe in sie eingebracht werden können. Es ist deswegen erforderlich, einen ausreichenden Schutz vor Entwässerung zu gewährleisten. Eine zufriedenstellende Aufnahme von Farbstoff durch die Baumwollfasern kann erreicht werden, wenn eine Vorbehandlung mit Polyethylenglycol vorgenommen wird. Gute Waschechtheit läßt sich erzielen, wenn während des Färbeprozesses Benzamid zugegen ist, das die Farbstoffmoleküle durch Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen in die Poren der Textilfasern einschließen kann. Polyethylenglycol und Benzamid sind wie Kohlendioxid physiologisch unbedenklich. Nach dem Färben kann der Überschuß an diesen Stoffen durch heißes Wasser ausgewaschen werden. Darüber hinaus gibt es weitere Methoden zum Färben von Textilmaterialien aus Wolle oder Cellulose [39].

Auch beim Imprägnieren [40-43] mit überkritischen Fluiden wird wegen seiner vielfältigen Vorzüge (siehe Punkt II.2.1) meist Kohlendioxid als Lösungsmittel verwendet. Polymere, Textilien, Keramiken und Holz sind Materialien, die sich in besonderer Weise für eine derartige Behandlung anbieten, da sie eine poröse Struktur besitzen. Durch eine Imprägnierung lassen sich manche physikalische und chemische Eigenschaften der behandelten Materialien verändern. So ist es zum Beispiel möglich, die Widerstandsfähigkeit gegenüber verschiedenen Einflüssen zu verbessern und/oder die thermische Leitfähigkeit sowie die Härte der Substanzen zu erhöhen.

Kohlendioxid besitzt die Fähigkeit, viele Polymere zu quellen [128-130]. Dadurch ist es chemischen Verbindungen leichter ermöglicht, in die Poren solcher Kunststoffe einzudringen [171]. Thermoplastische Polymere können unter anderem mit Duftstoffen, Pheromonen, Insektiziden und pharmazeutischen Stoffen imprägniert werden. Oft handelt es sich hierbei um Anwendungen, bei denen eine kontrollierte Freigabe (engl. Begriff: „controlled release“) der eingebrachten Verbindungen von großer Bedeutung ist. Als Beispiel sei die Imprägnierung von Naturkautschuk mit Farnesylacetat in überkritischem Kohlendioxid aufgeführt [41]. Nach der Behandlung wird der Duftstoff über einen längeren Zeitraum hinweg in kontinuierlicher Weise abgegeben. Manchmal werden Polymere auch mit organometallischen Verbindungen imprägniert, was für die Entwicklung von Katalysatoren von Bedeutung ist. Das in dieser Weise behandelte Material stellt ein interessantes Medium für Reaktionen, an denen die Organometallverbindung beteiligt ist, dar [42].

Zum Schutz vor Nässe werden viele Arten von Textilien mit wasserabweisenden Substanzen imprägniert. Als besonders wirkungsvolle Chemikalien sind verschiedene Poly-Fluorkohlenstoffverbindungen und Silicone bekannt [40]. Günstigerweise sind diese Stoffe auch in überkritischem Kohlendioxid gut löslich. Vorteilhaft an diesem Solvens ist auch, daß es nicht befeuchtend wirkt. Eine Imprägnierung von Textilien mit überkritischem Kohlendioxid wird dadurch besonders interessant.

Hölzer können mit Polymeren, Konservierungsmitteln, flammwidrigen Stoffen und anderen Substanzen imprägniert werden, um ihre funktionalen Eigenschaften zu verbessern. Die Effizienz der Behandlung von Holz wird durch das Extraktionsvermögen von Kohlendioxid für Harze und Fettsäuren, welche in die Poren des Materials eingelagert sind und dort Verstopfungen verursachen, gesteigert. Als Beispiel für eine Imprägnierung von Holz in überkritischem Kohlendioxid sei die Behandlung von Douglasfichten-Kernholz mit dem Fungizid 2-(Thiocyanomethylthio)-Benzothiazol zum Schutz vor Pilzbefall genannt [41].

Sehr häufig wird überkritisches Kohlendioxid wegen seiner vorteilhaften Eigenschaften (siehe Punkt II.2.1) auch in den Techniken zur Erzeugung von Feinstpartikeln verwendet. Die Mikronisierungsverfahren RESS [44-47], GAS [48, 49], PCA [50-52], SAS [44, 53] und ASES [54] (siehe Punkt II.1.3) sind wegen der zahlreichen Möglichkeiten, die durch sie geboten sind, von Interesse für die industrielle Produktion. Die Entwicklung von entsprechenden An-

lagen wird durch die Firmen Phasex (Lawrence, Massachusetts, USA) und Batelle & Upjohn (Kalamazoo, Michigan, USA) vorangetrieben [59]. Im Folgenden seien einige Anwendungsmöglichkeiten aufgeführt:

Polymere können zum Beispiel als Feinstpartikel ausgebildet werden. In dieser Form sind sie wegen ihrer großen Oberfläche als stationäre Phasen in der Chromatographie, als Adsorbentien oder als Trägermaterialien für katalytisch aktive Stoffe verwendbar [55]. Auch die Mikroverkapselung von pharmazeutischen Substanzen in Feinstpartikeln aus Polymeren ist eine interessante Anwendung [52]. Nach einer oralen, subkutanen oder intramuskulären Inkorporierung kommt den kleinen Teilchen die Aufgabe zu, für längere Zeit fortwährend über eine membran- oder matrixkontrollierte Diffusion Wirkstoffe abzugeben. Von besonderem Vorteil sind Polymere, die biologisch abbaubar sind.

Auch die Feinstpartikelbildung von pharmazeutischen Substanzen selbst unter Anwendung von Mikronisationstechniken, die überkritisches Kohlendioxid verwenden, ist von Bedeutung [45]. Feste Arzneistoffe, die als Aerosol in die Lunge gelangen sollen, müssen zum Beispiel sehr geringe Teilchendurchmesser besitzen. Zu große Partikel tendieren nämlich dazu, sich aus dem Rauch abzusetzen, bevor sie an den Bestimmungsort gelangen [131]. Bei konventionellen Zerkleinerungsmethoden wie Mahlen oder Zerreiben wurde festgestellt, daß diese einen nachteiligen Einfluß auf die Kristallinität und die chemische Stabilität von pharmazeutischen Verbindungen haben können [132].

Die Pulverisierung von festen Explosivstoffen [49, 55] ist eine weitere zweckmäßige Anwendung der Mikronisationstechniken, bei denen sehr oft überkritisches Kohlendioxid eingesetzt wird. Das Vorliegen von Feinstpartikeln dieser Substanzen führt zu einer Verbesserung des Verbrennungsprozesses. Mechanische Zerkleinerungsmethoden sind in diesem Fall mit großen Gefahren verbunden und können aus Sicherheitsgründen oft nicht angewandt werden.

Ein weiterer Prozeß, welcher komprimiertes Kohlendioxid als ungiftiges und umweltfreundliches Lösungsmittel nützt, ist das *UNICARB-Verfahren* [10, 51], das 1989 von der Firma Union Carbide (Danbury, Connecticut, USA) entwickelt wurde [133] und das Anwendung in der Industrie gefunden hat. Es handelt sich dabei um eine Technik, durch die Sprühlackierungen und -beschichtungen für Automobile, Möbel und andere Produkte der fabrikmäßigen Fertigung unter Vermeidung gesundheits- und umweltschädigender Solventien erzeugt werden. Die in herkömmlichen Sprühverfahren verwendeten flüchtigen organischen Verbindungen (Volatile Organic Compounds – VOCs) sind dabei um bis zu 70 % [10] reduziert, weil sie durch komprimiertes Kohlendioxid ersetzt wurden. Der Gesundheitserhaltung der arbeitenden Lackierer und dem Umweltschutz ist dies sehr zuträglich. Von wichtiger technischer Bedeutung ist außerdem, daß das komprimierte Kohlendioxid die Viskosität von Polymermaterialien herabsetzen kann. Die Qualität der mit dem UNICARB-Verfahren gebildeten Beschichtungen ist dadurch mindestens so gut wie die von mit konventionellen Methoden erzeugten Überzügen.

Abschließend seien noch zwei interessante potentielle Anwendungen des physiologisch unbedenklichen überkritischen Kohlendioxids in der Lebensmitteltechnologie erwähnt:

Zuerst soll die Inaktivierung von ungewünschten Enzymen [134-136] in Nahrungsmitteln und Getränken angeführt werden. Polyphenoloxidase beispielsweise ist ein Ferment, das ubiquitär in Pflanzen enthalten ist. Im Bereich der Lebensmittel ist es mitverantwortlich für die Braunfärbung von Gemüse und Obst an Schnittflächen und von Fruchtsäften, welche sich oft verkaufshemmend auswirkt. Ein anderes Beispiel ist das Enzym Pektinesterase, das in höheren Pflanzen vorkommt. In Fruchtgetränken wie Orangen- und Ananassaft kann es einen Trübungsverlust hervorrufen. Eine Inaktivierung dieser und anderer Enzyme kann zwar thermisch durch erhöhte Temperaturen erzielt werden, dies ist aber oft mit Beeinträchtigungen

von Geschmack und Aroma verbunden. Eine andere Methode ist es, Kohlendioxid mit gesteigertem Druck auf die zu behandelnden Lebensmittel anzuwenden. Erfolgreiche Versuche wurden zum Beispiel bezüglich Polyphenoloxidase in Apfelsaft [134] und Pektinesterase in Orangensaft [134, 135] durchgeführt. Die Temperaturen lagen bei diesen Versuchen oberhalb der kritischen Temperatur von Kohlendioxid und in einem Bereich, wo eine thermische Inaktivierung der Fermente ausgeschlossen werden konnte. Das mit hohem Druck auf die wäßrige Phase einwirkende Kohlendioxid verursacht dort aufgrund der Bildung von Kohlensäure eine Absenkung des pH-Wertes [137], was hauptsächlich für die irreversible Inaktivierung der Enzyme sorgt. Nach Entspannen des Drucks liegt keine geschmackliche Beeinträchtigung des Getränks vor. Der pH-Wert erlangt außerdem wieder seine ursprüngliche Höhe.

Als weiteres interessantes Verfahren mit potentieller Bedeutung für die Lebensmitteltechnologie sei die Inaktivierung von Mikroorganismen [138-140] mit überkritischem Kohlendioxid erwähnt. Die Sterilisierung von Nahrungsmitteln kann zum Beispiel thermisch durch Anwenden von Hitze erzielt werden. Dieses Verfahren bringt jedoch den Nachteil mit sich, daß dabei oft erwünschte Eigenschaften der Eßwaren beeinträchtigt werden oder verloren gehen. Einerseits können Nährwert und Geschmack leiden, andererseits ist es möglich, daß die Struktur des Lebensmittels wegen des temperaturbedingten Platzens von Zellen zusammenbricht. Eine andere Möglichkeit, Eßwaren zu sterilisieren, besteht darin, sie mit überkritischem Kohlendioxid zu behandeln. Dieses wirkt derart auf Mikroorganismen ein, daß es essentielle Lipide und andere lebenswichtige Stoffe aus den Wänden und dem Inneren ihrer Zellen herauslöst. Besonders wirkungsvoll gelingt dies, wenn abschließend der Überdruck rasch entspannt wird. Zu einem Aufbrechen der Zellen kommt es durch die Behandlung jedoch meist nicht. So bleiben auch die pflanzlichen und tierischen Zellen der behandelten Lebensmittel überwiegend intakt. Als Folge davon behalten die sterilisierten Eßwaren ihre feste Struktur. Da die verschiedensten Enzyme und Substrate, die in den Lebensmitteln enthalten sind, außerdem in den Zellen eingeschlossen bleiben, werden keine Abbauprozesse eingeleitet, die Nährwert und Geschmack allzu schnell beeinträchtigen.

Anwendungen von komprimiertem Kohlendioxid, welche im Zusammenhang mit darin gebildeten Tensidaggregaten stehen, werden an anderer Stelle behandelt (siehe Punkt II.4.6). Zudem sei auf die Nutzung dieses Lösungsmittels als Reaktionsmedium später eingegangen (siehe Punkt II.5).

### II.2.3 Nachteile

Nur selten verbinden sich mit einer Sache ausschließlich vorteilhafte Eigenschaften. Meist müssen daneben auch Nachteile hingenommen werden, und nicht anders verhält es sich mit dem Lösungsmittel überkritisches Kohlendioxid.

Der Einsatz dieses Prozeßmediums macht es notwendig, Hochdruckapparaturen zu verwenden, deren Errichtung mit einem verhältnismäßig hohen technischen Aufwand und vergleichsweise großen Investitionskosten verbunden ist. Von Nachteil ist in diesem Zusammenhang auch der relativ hohe kritische Druck von Kohlendioxid (siehe Tab. II.2). Durch ihn sind die technischen Anforderungen an Verfahrensanlagen zusätzlich gesteigert, was Verteuerungen mit sich bringt. Die in den Hochdruckapparaturen ausgeführten Prozesse müssen folglich guten Gewinn einbringen, damit sich der relativ hohe finanzielle Aufwand innerhalb eines vernünftigen Zeitrahmens amortisieren läßt. Trotz der zahlreichen Vorteile, die mit dem Solvens überkritisches Kohlendioxid einhergehen, werden viele Unternehmer durch die hohen Investitionskosten und die damit verbundenen Risiken vom Einstieg in die entsprechende Hochdrucktechnik abgeschreckt.



Der größte Nachteil des Prozeßmediums ist seine mangelnde Fähigkeit, polare und ionische Substanzen und Verbindungen mit hohem Molekulargewicht zu lösen. Seine Anwendbarkeit wird dadurch stark eingeschränkt. Metallionen, Aminosäuren, Proteine und viele Polymere lassen sich zum Beispiel in reinem Kohlendioxid auch bei Einstellen hoher Dichten gar nicht oder nur sehr schlecht lösen. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, daß molekulares Kohlendioxid kein permanentes Dipolmoment besitzt. Zum anderen ist es durch eine sehr geringe Polarisierbarkeit charakterisiert. Daraus ergibt sich als Konsequenz, daß die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kohlendioxid-Molekülen nur sehr gering sind. Lipophile Substanzen höheren Molekulargewichts weisen meist deutlich größere Polarisierbarkeiten auf. Dies hat zur Folge, daß die Ladungsfluktuationskräfte zwischen den Molekülen dieser Verbindungen größer sind als die zwischen den Kohlendioxidmolekülen. Als Resultat ergeben sich vergleichsweise schlechte Löslichkeiten der betreffenden lipophilen Substanzen. Die relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  von überkritischem Kohlendioxid, die mit zunehmender Dichte größer wird (siehe auch Punkt II.3.1), weist, dem bisher Dargelegten entsprechend, nur äußerst geringe Werte auf. Bei einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 40 °C beträgt sie nach einer Messung von Wesch und Mitarbeitern [141] zum Beispiel lediglich 1,56. Dies ist ein Wert, welcher geringer ist als der bezüglich der meisten organischen Lösungsmittel [61, 142]. Im Wesentlichen ist die Lösefähigkeit von reinem überkritischem Kohlendioxid damit auf flüchtige und/oder relativ unpolare Substanzen beschränkt. Viele interessante Prozesse werden dadurch unmöglich gemacht oder verkompliziert.

Als weiterer Nachteil von überkritischem Kohlendioxid muß aufgeführt werden, daß es ein nicht vollständig inertes Lösungsmittel ist. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, daß es gemeinsam mit Wasser Kohlensäure ausbildet. Zum einen unterstützt es dadurch die Korrosion unedler Stähle (siehe Punkt III.5), und zum anderen wird in einer Wasserphase, die mit komprimiertem Kohlendioxid in Kontakt steht, der pH-Wert mit steigendem Druck zunehmend abgesenkt (siehe Punkt II.5.3.4.3). Dies wirkt sich vor allem einschränkend auf die Verwendbarkeit von Enzymen zur Katalyse von Reaktionen in Gegenwart von überkritischem Kohlendioxid und Wasser aus. Auch das Einsetzen von Puffersubstanzen ermöglicht es nur in begrenzter Weise, hiergegen Abhilfe zu schaffen (siehe Punkt II.5.3.4.3.2). Nur solche Enzyme sind in sinnvoller Weise verwendbar, die unter den resultierenden pH-Werts-Bedingungen im sauren Bereich nicht denaturiert werden und die dort eine ausreichende Aktivität aufweisen. Die große Zahl der Fermente, die ihr pH-Optimum im Alkalischen haben, kommt für eine Verwendung als Biokatalysatoren in überkritischem Kohlendioxid kaum in Betracht. Außer mit Wasser kann Kohlendioxid auch mit Aminen reagieren. Mit diesen ist die Bildung von Carbamidsäuren und Carbamaten [143-145] ermöglicht. Wegen deren relativ schlechter Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid eignen sich für sie andere Solventien in Anwendungen wie Extraktionen und Chromatographieverfahren besser. Überkritisches Lachgas zum Beispiel zeigt gegenüber Aminen keine Reaktivität und weist eine höhere Lösefähigkeit auf [85]. Als Medium für den Einsatz von Enzymen ist komprimiertes Kohlendioxid ebenfalls nicht unproblematisch. Fermente tragen an ihrer Oberfläche häufig freie Aminogruppen, die vornehmlich von Lysin-Bausteinen herrühren. Diese spielen wiederum oft in den aktiven Zentren von Enzymen eine bedeutende Rolle [146]. Es konnte gezeigt werden, daß es Kohlendioxid möglich ist, mit all diesen freiliegenden Aminogruppen von Fermenten Carbamate auszubilden [147-149]. Als Folge davon kann es sein, daß ein betroffenes Enzym in seiner Fähigkeit zu katalysieren beeinträchtigt wird oder daß es diese ganz verliert (siehe auch Punkt II.5.3.4.2). Zu einer Komplikation muß es allerdings nicht kommen, und auch eine positive Beeinflussung ist möglich [148, 149]. Entscheidend ist, in welcher Art und Weise eine erfolgte Carbamatbildung auf das aktive Zentrum des Enzyms einwirkt. Bezüglich der Reaktivität von Kohlendioxid sei abschließend noch erwähnt, daß diese Verbindung auch als Ligand in Übergangsmetallkomplexe eingebaut werden kann [150].

### II.3 Lösungsstrategien zur Bewältigung des Problems der geringen Löslichkeit polarer und ionischer Substanzen in überkritischem Kohlendioxid

Daß polare und ionische Substanzen sich in überkritischem Kohlendioxid nur schlecht bis gar nicht lösen, ist der bedeutendste begrenzende Faktor für die Anwendung dieses Prozeßmediums. Eine Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten hatte deswegen zum Ziel, dieses Problem zu überwinden, und an der Weiterentwicklung der gefundenen Lösungsmöglichkeiten wird geforscht. Zwei grundlegende Strategien zur Bewältigung der Schwierigkeit gibt es [151]. Die eine besteht darin, die Polarität des Lösungsmittels zu erhöhen. Geschehen kann dies durch die Veränderung von auf das System einwirkenden physikalischen Parametern oder durch die Zugabe von geeigneten Modifizierungsmitteln zum Solvens. Die andere Problemlösungsstrategie ist es, die Polarität des zu lösenden Stoffes zu erniedrigen. Zu erreichen ist dies durch eine chemische Abänderung der betreffenden Substanz oder durch einen Einschluß in lösliche Aggregate.

#### II.3.1 Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels

Zunächst sei näher darauf eingegangen, in welcher Art und Weise die Polarität des komprimierten Kohlendioxids angehoben werden kann, so daß es besser als Lösungsmittel für polare Substanzen geeignet ist.

##### II.3.1.1 Steigerung der Dichte

Die relative Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  von Substanzen ohne permanentes Dipolmoment wie Kohlendioxid steht nach der Gleichung von Clausius und Mosotti folgendermaßen mit der Dichte  $\rho$  in Zusammenhang [152]:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \cdot \alpha}{3 \cdot \varepsilon_0} \quad \text{Gl. II.4}$$

Hierin sind  $N_A$  die Avogadrozahl und  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Des weiteren entsprechen  $M$  der Molmasse und  $\alpha$  der Polarisierbarkeit des betreffenden Stoffes. Statt der zuletzt genannten Größe findet man in Tabellenwerken sehr häufig nur Angaben zum Polarisierbarkeitsvolumen  $\bar{\alpha}$  vor. Der Grund hierfür ist, daß die entsprechenden Zahlenwerte handlicher sind. Zwischen der Polarisierbarkeit  $\alpha [C m^2 V^{-1}]$  und dem Polarisierbarkeitsvolumen  $\bar{\alpha} [m^3]$  besteht die Relation:

$$\alpha = 4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \bar{\alpha} \quad \text{Gl. II.5}$$

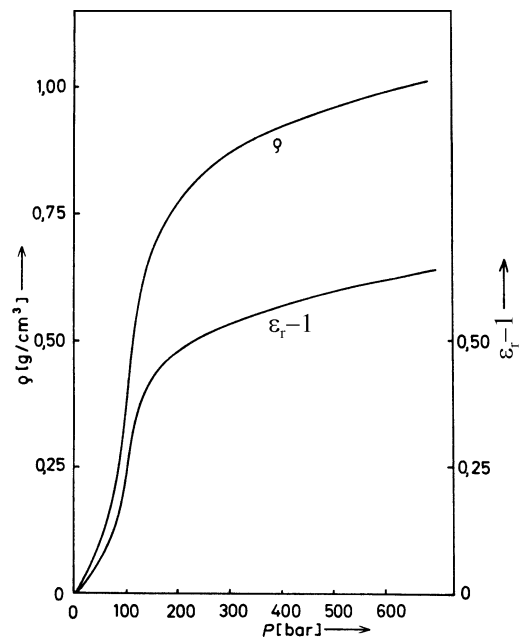
Durch Anwenden dieser Beziehung in der Clausius-Mosotti-Gleichung (Gl. II.4) und Ausführen einiger Umformungen erhält man folgenden Ausdruck für die relative Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$ :

$$\varepsilon_r = \frac{1 + \frac{8\pi \cdot N_A \cdot \bar{\alpha} \cdot \rho}{3 \cdot M}}{1 - \frac{4\pi \cdot N_A \cdot \bar{\alpha} \cdot \rho}{3 \cdot M}} \quad \text{Gl. II.6}$$

Sind die entsprechenden Stoffdaten bekannt, so läßt sich die relative Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  hiermit für Substanzen ohne permanentes Dipolmoment als Funktion der Dichte  $\rho$  berechnen. Das Polarisierbarkeitsvolumen  $\bar{\alpha}$  von Kohlendioxid wird in der Literatur mit einem Wert von  $2,96 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  angegeben [152]. Eine Berechnung der Dichte in Abhängigkeit von Druck und Temperatur kann nach dem Verfahren von Pitzer [484, 485] und seiner Arbeitsgruppe erfolgen (siehe Punkt III.3.8.1.6). Die Molmasse  $M$  von Kohlendioxid beträgt  $44,0098 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Abbildung II.4 zeigt den Verlauf der Dichte  $\rho$  und der aus Anschaulichkeitsgründen um den Betrag Eins verminderten relativen Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  von Kohlendioxid bei einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  und Drücken bis zu 700 bar. Man sieht, daß sich beide Parameter zwischen ca. 70 bar und ca. 150 bar am stärksten verändern. Ab etwa 300 bar verlaufen die Kurven nur mehr relativ flach mit geringen Steigungen. Eine Erhöhung des Drucks bei gleichbleibender Temperatur und damit der Dichte ist jedoch über den gesamten betrachteten Druckbereich hinweg mit einer Zunahme der relativen Dielektrizitätszahl verbunden.

Abbildung II.4: Um den Betrag von Eins verminderte relative Dielektrizitätszahl  $\varepsilon_r$  und Dichte  $\rho$  von reinem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  bei einer Temperatur  $\Theta$  von  $50^\circ\text{C}$  [90, 153].



Die Beeinflussung der Polarität des Lösungsmittels überkritisches Kohlendioxid wird meist durch Veränderungen des Drucks und nicht der Temperatur vorgenommen. Der Grund hierfür liegt darin, daß bei der zuletzt genannten physikalischen Größe meist ein viel kleinerer Variationsspielraum gegeben ist. Mit Rücksicht auf thermolabile Substanzen wird sehr häufig bei milden Temperaturen, zum Beispiel bei  $50^\circ\text{C}$ , gearbeitet. Soll bei einer temperaturkontrollierten Prozeßführung unter diesen Voraussetzungen der überkritische Bereich nicht verlassen werden, dann verbleibt lediglich eine mögliche Temperaturabsenkung um weniger als  $20^\circ\text{C}$ , was für die meisten Zwecke unzureichend ist. Um auf die Polarität von überkritischem Kohlendioxid durch eine Dichteveränderung Einfluß zu nehmen, wird deswegen in der überwiegenden Zahl der Fälle der Systemparameter Druck variiert. Der Spielraum der möglichen

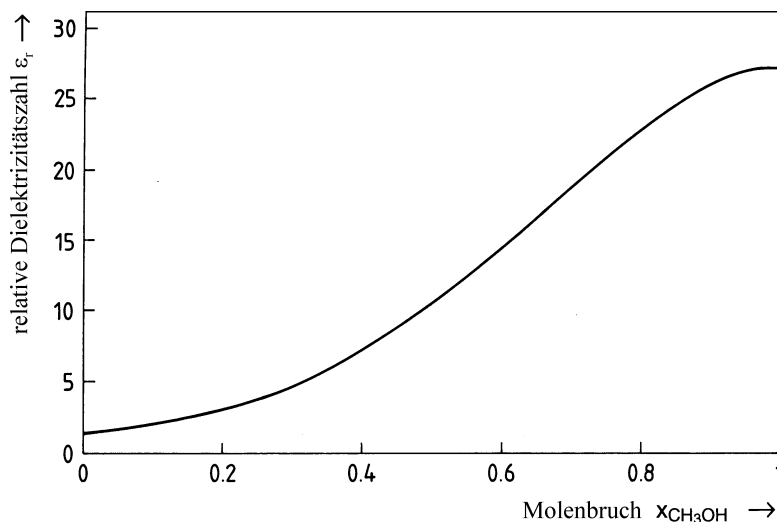
Beeinflussung wird hier nur durch den kritischen Druck und die Sicherheitsbeschränkungen der benützten Apparatur begrenzt. Durch eine geeignete Anpassung des Prozeßparameters Druck können zum Beispiel klassenselektive Extraktionen vorgenommen werden. Während unpolare Verbindungen schon bei relativ geringer Dichte vom überkritischen Kohlendioxid aufgenommen werden, lösen sich polare Substanzen bei gleicher Temperatur erst bei deutlich höheren Drücken.

Ein Beispiel sei durch eine sequentiell durchgeführte klassenspezifische Extraktion von langkettigen n-Alkanen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mit überkritischem Kohlendioxid aus Dieselrußpartikeln gegeben [154]. Diese Teilchen können mit Hilfe von Glasfaserfiltern aus dem Abgas von Dieselmotoren gesammelt werden. Sie bestehen weitgehend aus Kohlenstoffagglomerationen, denen unverbrannte Kohlenwasserstoffe, darunter die oben genannten, angelagert sind [155]. Für toxikologische Untersuchungen sind vor allem die Quantifizierung und die Identifizierung der anhaftenden polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die als cancerogen eingestuft sind, von Interesse. Andere, ebenfalls an die Dieselrußpartikel angelagerte Substanzen, wirken bei diesen Analysen störend, wie zum Beispiel die wenig gesundheitsschädlichen n-Alkane. Eine klassenspezifische Beseitigung dieser Stoffe gelingt mit einer Wirksamkeit von ca. 85 % durch eine Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 75 atm und einer Temperatur von 45 °C. Nach dem Abführen dieses Extrakts konnten die größtenteils im Dieselruß verbliebenen polaren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Herauslösen bei einem Druck von 300 atm und einer Temperatur von 45 °C in deutlich reinerer und leichter zu analysierender Form erhalten werden.

### II.3.1.2 Beimischung von Modifiziermitteln

Eine andere Möglichkeit, die Polarität des Lösungsmittels überkritisches Kohlendioxid zu erhöhen ist es, ein polares Kosolvens beizumischen [157]. Die zur Veränderung der Solvenseigenschaften zugegebene Substanz wird als „Modifiziermittel“ (engl. Begriff: modifier) oder auch als „Schleppmittel“ (engl. Begriff: entrainer) bezeichnet. Überkritisches Kohlendioxid ist mit einer großen Menge von organischen Lösungsmitteln chemisch verträglich und mischbar. Demzufolge kann von einer Vielzahl verschiedener Modifiziermittel Gebrauch gemacht werden. Am häufigsten werden Alkohole als Lösungsmittelzusatz zu überkritischem Kohlendioxid beigemischt. Darunter wiederum findet am meisten Methanol Anwendung. Für gewöhnlich werden Modifiziermittel mit relativ geringen Anteilen zwischen 1 Vol.-% und 10 Vol.-% zum überkritischen Kohlendioxid zugesetzt [151]. In seltenen Fällen werden auch größere Mengen verwendet. Wie sich die relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  des binären Gemisches Kohlendioxid / Methanol in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_{CH_3OH}$  bei einer Temperatur  $\Theta$  von 65 °C und bei Drücken  $p$  zwischen 125 bar und 275 bar ändert, zeigt Abbildung II.5. Eine starke Zunahme der relativen Dielektrizitätszahl ist erst ab einem Stoffmengenanteilen von Methanol von ca. 20 % zu beobachten. Doch auch bei niedrigeren Molenbrüchen sind die Steigerungen merklich. Bei einem Molenbruch  $x_{CH_3OH}$  von 0,1 ist die relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  gegenüber reinem Kohlendioxid unter den gegebenen Bedingungen zum Beispiel auf etwa das 1,5fache erhöht. Bei einem Stoffmengenanteil von Methanol im binären Gemisch von 20 % liegt eine Steigerung auf mehr als das Doppelte vor.

Abbildung II.5: Relative Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_{CH_3OH}$  für das binäre Mischsystem Kohlendioxid / Methanol bei einer Temperatur  $\Theta$  von 65 °C und bei Drücken  $p$  von 125 bar bis 275 bar [18, 156].



Für die Verwendung von Modifizierungsmitteln zur Erhöhung der Polarität des Lösungsmittels überkritisches Kohlendioxid seien einige Beispiele aus der Literatur gegeben. Zunächst sei hierbei auf den am häufigsten benutzten Lösungsmittelzusatz eingegangen.

Durch die Zugabe von 5 Vol.-% Methanol konnten zum einen gute Ausbeuten bezüglich der Extraktion von polychlorierten Biphenylen (PCB) aus Flußsediment-Materialien bei einem Druck von 400 atm und einer Temperatur von 70 °C erzielt werden [158]. Mit unmodifiziertem überkritischem Kohlendioxid waren die erlangten Extraktionsgrade beim gleichen Druck und bei einer Temperatur von 50 °C dagegen relativ schlecht. Zum anderen konnte ein in fester Form vorgelegtes nichtionisches Alkoholphenoethoxylat-Tensid erst nach Beimischung von 10 Vol.-% Methanol in zufriedenstellender Ausbeute extraktiv erhalten werden [159]. Reines überkritisches Kohlendioxid hatte sich zuvor unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen ( $p = 216 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 45 \text{ °C}$ ) als wenig geeignet zum Lösen dieser Verbindung erwiesen. Des weiteren wurde ermittelt, daß die Extraktion von Arsenverbindungen wie Arsenobetain, Arsenocholin, Dimethylarsinsäure und Monomethylarsonsäure aus dem Muskelfleisch von Hundefischen bei einem Druck von 379 bar und einer Temperatur von 60 °C mit einer Zugabe von 20 Vol.-% Methanol besonders gut verläuft [160]. Arsen gelangt über die chemische Behandlung von Holz und über Herbizide in die Umwelt. Seine anorganischen Verbindungen werden vor allem durch Tiere, die in Gewässern leben, in einem Entgiftungsmechanismus chemisch abgewandelt. Überkritisches Kohlendioxid ist als Extraktionsmedium zur Ermittlung der Spezies und des Gehalts von Arsenverbindungen in den für die menschliche Ernährung bedeutenden Lebewesen vor allem deswegen interessant, weil es auch die Gewinnung und Analyse von thermolabilen Stoffen ohne Gefahr der Zersetzung ermöglicht.

Des öfteren sind andere Modifizierungsmittel zur Beeinflussung der Polarität des Lösungsmittels überkritisches Kohlendioxid besser geeignet. Zum Beispiel kann die nitrierte polycyclische Kohlenwasserstoffverbindung 1-Nitropyren quantitativ mit überkritischem Kohlendioxid aus gesammelten Dieselrußpartikeln extrahiert werden ( $p = 400 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 100 \text{ °C}$ ), wenn 10 mol.-% Toluol zum Lösungsmittel beigemischt sind [161]. Mit in gleicher Menge zugegebenem Methanol lassen sich dagegen nur mäßige Ausbeuten erzielen ( $p = 400 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 80 \text{ °C}$ ). Wird nur unmodifiziertes überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel angewandt ( $p = 400 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 40 \text{ °C}$ ), dann ist die Effizienz der Stoffgewinnung allerdings noch geringer. Ein anderes Beispiel ist die Extraktion von polychlorierten Dibenzop-Dioxinen und Dibenzofuranen mit überkritischem Kohlendioxid aus der gesammelten Flugasche von städtischen Abfallverbrennungsöfen [162]. Ein quantitativer Erhalt der Verbindungen ist durch die Beimischung von 10 Vol.-% Benzol ermöglicht ( $p = 400 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 60 \text{ °C}$ ).

Durch reines und mit 10 Vol.-% Methanol modifiziertes überkritisches Kohlendioxid ( $p = 400 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) können dagegen keine zufriedenstellenden Ausbeuten bezüglich der Gefahrstoffe erzielt werden. Schließlich sei noch die Extraktion des medizinisch in antiphlogistischer, analgetischer und antipyretischer Weise wirksamen Naproxens [77] durch überkritisches Kohlendioxid erwähnt. Sechs verschiedene Modifizierungsmittel wurden von Ting [163] und Mitarbeitern bei Drücken zwischen 100 bar und 200 bar und Temperaturen von  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in Anteilen von 1,75 mol-%, 3,5 mol-% und 5,25 mol-% auf ihren Effekt hin getestet. Bei allen Kosolventien ergaben sich beträchtliche Verbesserungen bezüglich der Lösungskraft von überkritischem Kohlendioxid gegenüber Naproxen. Der Effekt ist dabei in der Reihenfolge Ethylacetat, Aceton, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol und mit steigenden Kosolvenskonzentrationen zunehmend.

Neben der Erhöhung der Polarität von überkritischem Kohlendioxid können Modifizierungsmittel auch noch durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und/oder durch die Veränderung der Wechselwirkungskräfte zwischen einer Feststoffmatrix und dem zu extrahierenden Stoff wirksam sein [163-165].

### II.3.2 Erniedrigung der Polarität des zu lösenden Stoffes

Im Folgenden seien verschiedene Varianten vorgestellt, nach denen die Polarität von Stoffen in direkter oder indirekter Weise erniedrigt werden kann, so daß sie von überkritischem Kohlendioxid besser aufgenommen werden.

#### II.3.2.1 Ionenpaarbildung

Die Ausbildung von Ionenpaaren ist in vielen Fällen eine Möglichkeit, um ionische Verbindungen in Lösung zu bringen. Durch die Ladungsneutralisation ist das Aufnahmevermögen von überkritischem Kohlendioxid gegenüber diesen Stoffen stark gesteigert. Für die erfolgreiche Anwendung der Strategie der Ionenpaarbildung zur Löslichkeitsverbesserung seien einige Beispiele aus der Literatur gegeben.

Lineare Alkylbenzolsulfonate und sekundäre Alkansulfonate sind anionische Tenside, die häufig in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden. Da diese Verbindungen in großen Mengen eingesetzt werden, ist ihr Umweltverhalten von besonderem wissenschaftlichen Interesse. Es ist bekannt, daß sich die linearen Alkylbenzolsulfonate in Abwasserschlämmen akkumulieren, doch auch die sekundären Alkansulfonate sind dort zu finden. Zu Analyse Zwecken führten Field [166] und Mitarbeiter eine Extraktion dieser Anionentenside aus solchen Schmutzablagerungen und eine anschließende chromatographische Untersuchung durch. Das Lösen der ionischen Verbindungen in überkritischem Kohlendioxid gelang bei einem Druck von 400 atm und einer Temperatur von  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  mit Extraktionsgraden von mehr als 90 % aufgrund der Ionenpaarbildung mit zum Probenmaterial zugegebenem Tetrabutylammoniumhydrogensulfat.

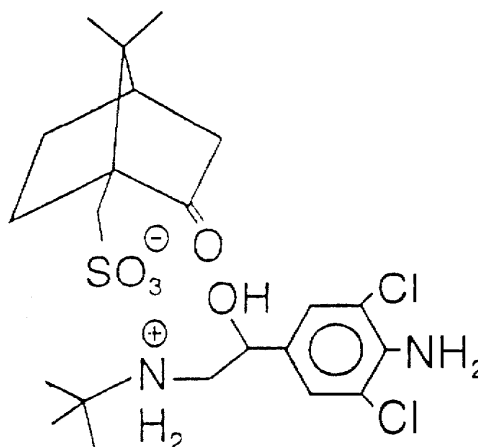
Sulfonamide haben wegen ihrer antibakteriellen Wirkung vor allem im medizinischen Bereich Bedeutung erlangt. Tena [167] und Mitarbeiter konnten zeigen, daß es möglich ist, einige Vertreter dieser Stoffgruppe durch Ionenpaarbildung mit Trimethylphenylammoniumhydroxid bei einem Druck von 281 bar und einer Temperatur von  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in überkritischem Kohlendioxid mit sehr guter Effizienz zu lösen. Die Extraktion gelang nach dieser Lösemethode besser als durch die Verwendung des Modifizierungsmittels Methanol.

Ein weiteres Beispiel für die potentielle Löslichkeit von Ionenpaaren mit einem substituierten quartären Ammonium-Gegenion ist durch eine Arbeit von Wang und Marshall [168]

gegeben. Sie bestimmten die Aufnahmefähigkeit von überkritischem Kohlendioxid bezüglich verschiedener Tetraalkylammoniumdialkyldithiocarbamat-Verbindungen und stellten dabei fest, daß längere Alkylketten für höhere Löslichkeiten sorgen.

Doch auch andere Gegenionen können in der Lage sein, Ionenpaare zu bilden, die in überkritischem Kohlendioxid gelöst werden können. Dies soll anhand des folgenden Beispiels dargelegt werden. Clenbuterol ist eine Verbindung, die prinzipiell als Nahrungsmittelzusatz für Tiere eingesetzt werden kann, was in der Europäischen Union jedoch verboten ist. Trotzdem wird es in illegaler Weise immer wieder als Wachstumsbeschleuniger für fleischproduzierendes Vieh verwendet. Eine Anreicherung des Stoffes im tierischen Körper erfolgt vor allem in der Leber. Die Entwicklung von Methoden zum Nachweis der unerlaubten Verfütterung der Substanz sind von allgemeinem Interesse. Eine Extraktion von Clenbuterol durch reines überkritisches Kohlendioxid verläuft nicht erfolgreich [169]. Die Verbindung ist nämlich polar und enthält zwei Aminogruppen, die unter diesen Bedingungen im Beisein von Wasser protoniert werden können. Wird zum Probenmaterial jedoch das Ammoniumsalz der 10-Camphersulfonsäure hinzugegeben, so kann sich ein Ionenpaar ausbilden, das relativ gut löslich ist. Abbildung II.6 zeigt es in einer Strukturformeldarstellung. Clenbuterol wurde von Jimenez-Carmona [169] und Mitarbeitern als 10-Camphersulfonat-Ionenpaar mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 383 bar und einer Temperatur von 40 °C aus Kieselgur, Futtermittel, lyophilisierter Milch und tierischer Leber mit Ausbeuten bis zu 87 % extrahiert.

Abbildung II.6: Ionenpaar zwischen einem 10-Camphersulfonation und einem protonierten Clenbuterol-Molekül [169].



### II.3.2.2 Stoffabänderungen

Die Derivatisierung von polaren organischen Verbindungen zu Substanzen mit niedrigerer Polarität ist eine andere Methode, um eine verbesserte Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid zu erzielen. Erfolgen sowohl die Stoffabänderung als auch eine anschließende Extraktion unter Druck- und Temperaturbedingungen im überkritischen Bereich, so wird das angewandte Verfahren in der Literatur als *Supercritical Fluid Derivatization and Extraction (SFDE)* bezeichnet [173, 174]. Im ersten Prozedurschritt werden bei den zu lösenden Stoffen polare Molekülfunktionen wie Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu weniger polaren wie Ether- und Estergruppen abgewandelt. Auch Silylierungen können bisweilen zu einer gesteigerten Aufnahmefähigkeit von überkritischem Kohlendioxid gegenüber Substanzen führen, die in unveränderter Form schlecht löslich sind [173]. Im folgenden seien einige Beispiele für Extraktionen aus der Literatur aufgeführt, deren erfolgreiche Ausführung hauptsächlich auf eine vorgenommene Derivatisierung der zu lösenden Substanz zurückzuführen ist.

Hawthorne [175] und Mitarbeitern gelang es, das Herbizid 2,4-Dichlorophenoxyessigsäure mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 400 atm und einer Temperatur

von 80 °C aus vorpräpariertem Sand und einem Flußsediment quantitativ zu extrahieren, nachdem diese Verbindung durch die Zugabe einer methanolischen Lösung von Trimethylphenylammoniumhydroxid zum entsprechenden Methylester abgewandelt worden war. Durch eine Stoffabänderung in derselben Weise konnten dieses Herbizid und die chemische Substanz 3,6-Dichloro-2-Methoxybenzoesäure (Dicamba), die ebenfalls ein Unkrautvertilgungsmittel darstellt, unter den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen aus einem Ackerbodenmaterial herausgelöst werden. Mit einer anderen Derivatisierungsmethode war es den Forschern zudem möglich, eine selektive Extraktion von 2,4-Dichlorophenoxyessigsäure aus der Bodensubstanz bei gleichzeitigem Zugesehensein von 3,6-Dichloro-2-Methoxybenzoesäure durchzuführen. Durch ein Reagens, bestehend aus Bortrifluorid und Methanol, kann die erstgenannte Verbindung nämlich im Gegensatz zu Dicamba effizient zum entsprechenden Methylester umgewandelt werden. Nach dem Vornehmen einer Derivatisierung mit diesem Chemikaliengemisch wurde bei der durchgeführten Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 400 atm und einer Temperatur von 80 °C nur der Methylester der 2,4-Dichlorophenoxyessigsäure aus dem Ackerbodenmaterial erhalten. Hawthorne [175] und Mitarbeiter konnten des weiteren Phospholipid-Fettsäuren aus ganzen lyophilisierten Bakterienzellen vom Typ *E. coli* in Form der Fettsäuremethylester herauslösen ( $p = 400 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 100 \text{ °C}$ ). Es wurde dabei eine Veresterung durch Trimethylphenylammoniumhydroxid, das in methanolischer Lösung zum Prozeßmedium überkritisches Kohlendioxid zugegeben wurde, vorgenommen. Mit dem gleichen Derivatisierungsreagens konnten auch Phenol und verschiedene Kresole zu den entsprechenden Methylethern umgewandelt und aus dem Abwasser eines Kohlevergasungsprozesses gewonnen werden. Die Extraktion erfolgte hierbei mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 400 atm und einer Temperatur von 80 °C. Durch eine überschüssige Zugabe von 2,2,2-Trifluorethanol zu dem methanolischen Trimethylphenylammoniumhydroxid-Reagens konnte unter sonst gleichen Bedingungen das im Abwasser der Kohlevergasung enthaltene Phenol als 2,2,2-Trifluorethylphenylether extraktiv erhalten werden.

Weitere SFDE-Experimente mit verschiedenen Phenoxy-carbonsäuren, die in der Landwirtschaft als Herbizide verwendet werden, wurden zum Beispiel von Hillmann und Bachmann [174] durchgeführt. In überkritischem Kohlendioxid unter einem Druck von 210 bar und bei einer Temperatur von 50 °C veresterten sie die Verbindungen in Gegenwart von festem Kaliumcarbonat mit einem Derivatisierungsreagens, bestehend aus einer Lösung von Pentafluorbenzylbromid in Aceton. Durch die simultan verlaufende Extraktion konnten die gebildeten Pentafluorbenzylester der Phenoxy-carbonsäuren, die zu Beginn der Versuche auf ein bestimmtes Adsorbens-Material aufgebracht worden waren, mit quantitativer Ausbeute erhalten werden. Croft [176] und Mitarbeiter beschäftigten sich ebenfalls mit SFDE-Experimenten an Phenoxy-carbonsäuren. Sie derivatisierten die Substanzen mit Hilfe von Methyljodid zu den entsprechenden Methylestern. Die gleichzeitig ablaufenden Extraktionen dieser Produkte mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von 90 °C aus Natriumhydrogencarbonat-Pufferlösungen mit zugesetztem Tetrahexylammoniumhydrogensulfat verliefen nahezu quantitativ.

### II.3.2.3 Bildung organometallischer Verbindungen

Metallionen sind in unveränderter Form in reinem überkritischem Kohlendioxid vollkommen unlöslich. Dagegen können Metallatome von diesem Medium aufgenommen werden, wenn sie Bestandteil geeigneter organometallischer Verbindungen sind.

So können zum Beispiel Methylquecksilberchlorid und Dimethylquecksilber mit überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 100 atm und einer Temperatur von 50 °C aus



einem Cellulose-Filterpapier herausgelöst werden, wie durch Wai [177] und Mitarbeiter berichtet wird. Dabei verläuft die Extraktion von Dimethylquecksilber ohne jeglichen Lösungsmittelzusatz quantitativ. Um eine vollständige Ausbeute von Methylquecksilberchlorid möglich zu machen, genügt es, ein wenig Wasser als Modifizierungsmittel zum überkritischen Kohlendioxid hinzuzugeben.  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen können dagegen ohne die Verwendung eines Komplexbildners nicht gelöst werden. Diese Tatsache läßt sich dazu nützen, um Methylquecksilberchlorid und Dimethylquecksilber mit überkritischem Kohlendioxid aus Materialien, die auch zweiwertige Quecksilberionen enthalten, selektiv abzutrennen.

Verschiedentlich können Metallatome auch als Bestandteil von Metallcarbonylverbindungen löslich sein [178, 72]. Dies ist unter anderem für Synthesezwecke von Bedeutung. Dicobaltoctacarbonyl wird zum Beispiel durch überkritisches Kohlendioxid gelöst und kann die Hydroformylierung von Propylen in homogener Weise katalysieren [178].

Zinnorganische Verbindungen [77] werden seit vielen Jahren als Stabilisierungsmittel in Polymeren, als Antifäulnisstoffe in Farben und als Pestizide in der Landwirtschaft eingesetzt. Die industrielle Verwendung dieser Substanzen in großen Mengen zieht auch eine Belastung der Umwelt nach sich. In Sedimenten und in Lebewesen, die in Gewässern leben, akkumulieren sich zinnorganische Verbindungen in besonderem Maße. Die Toxizität der Substanzen hängt von ihrer Struktur ab. Trialkylzinn-Verbindungen mit kurzen Kohlenwasserstoffketten wie Trimethylzinn und Triethylzinn sind für Säuger und Wassertiere besonders giftig. Die Identifizierung und Quantifizierung von zinnorganischen Stoffen aus verschiedenen Umweltmaterialien ist vor allem für toxikologische Untersuchungen von großer Bedeutung. Liu [179] und Mitarbeiter berichteten als erste über die Extraktion solcher Substanzen mit überkritischem Kohlendioxid aus vorpräparierter Ackererde. Mit quantitativen Ausbeuten konnten sie verschiedene Tetraalkylzinn-Verbindungen wie Tetraethylzinn, Triethylphenylzinn und Dimethyldiphenylzinn bei einem Druck von 100 atm und einer Temperatur von 40 °C erhalten. Zinnorganische Substanzen mit ionischer Natur wie Trimethylzinncchlorid, Triethylzinncbromid und Tributylzinnciodid gewannen sie aus dem Bodenmaterial mit Extraktionsgraden zwischen 50 % und 75 % ( $p = 450 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 80 \text{ °C}$ ). Durch ein kombiniertes SFE-SFC-Verfahren konnten Oudsema und Poole [27] die Stabilisatorverbindung Dimethylzinn aus harten PVC-Pellets quantitativ herauslösen und erfassen. Sie arbeiteten mit überkritischem Kohlendioxid, das durch 0,3 Vol.-% Ameisensäure modifiziert war, bei Drücken bis zu 200 atm und Temperaturen bis 110 °C. Die beiden Forscher entwickelten auch ein sehr ähnliches Verfahren mit dem gleichen Lösungsmittel ( $p \leq 300 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 60 \text{ °C}$ ), durch das der Gehalt an zinnorganischen Verbindungen der Summenformeln  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$  (mit  $n = 2, 3, 4$ )<sup>5</sup> zum Beispiel in Schiffsanstrichen und Nahrungsmitteln bestimmt werden kann [28].

Die Polarität organometallischer Verbindungen kann gelegentlich durch das Hinzufügen eines oder mehrerer organischer Reste herabgesenkt werden [151]. Cai [180] und Mitarbeiter entwickelten beispielsweise ein Verfahren zur simultanen Gehaltsbestimmung von Butyl- und Phenylzinnverbindungen in Sedimenten. Hierbei werden die di- und trisubstituierten organometallischen Substanzen zuerst durch das Grignard-Reagens Hexylmagnesiumbromid zu den korrespondierenden tetrasubstituierten Stoffen abgeändert. Im Folgenden findet eine Extraktion durch überkritisches Kohlendioxid bei einem Druck von 350 atm und einer Temperatur von 40 °C statt. Des weiteren konnten Alzaga und Bayona [181] mit diesem Lösungsmittel ( $p = 100 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 40 \text{ °C}$ ) Di- und Tributylzinncchlorid nach einer Derivatisierung mit Ethylmagnesiumchlorid zu den entsprechenden tetrasubstituierten Verbindungen quantitativ gewinnen, nachdem das zu analysierende Seewasser in einer bestimmten Weise vorbehandelt worden war.

<sup>5</sup> R=organischer Rest; X=Halogen.

Die organometallischen Substanzen Dimethylarsinsäure und Monomethylarsonsäure wurden von Wenclawiak und Krah [182] nach einer Derivatisierung mit Thioglykolsäuremethylester zu unpolaren Verbindungen mit unmodifiziertem überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 200 bar und Temperaturen von 40 °C bis 120 °C mit sehr guten Ausbeuten aus vorpräpariertem Sand extrahiert.

### II.3.2.4 Komplexbildung

Der Unlöslichkeit von Metallionen in komprimiertem Kohlendioxid kann auch durch eine Maskierung mit geeigneten Liganden entgegengewirkt werden. Die damit gebildeten ladungsneutralisierten Komplexe weisen wesentlich günstigere Wechselwirkungen mit dem unpolaren Solvens auf. Metallionen können so indirekt in überkritischem Kohlendioxid gelöst werden.

Verschiedene Dithiocarbamat-Liganden sind in diesem Sinne geeignete und vielfach angewandte Komplexbildner. Zum Beispiel können  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen von überkritischem Kohlendioxid aufgenommen werden ( $p = 240,5 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 55 \text{ °C}$ ), wenn sie maskiert als Pyrrolidin-, Diethyl- oder Dibutyldithiocarbamat-Komplexe vorliegen, wie Wang und Marshall [168] berichten. Die Löslichkeit ist darüber hinaus stark von der Kettenlänge und der Art der Alkylsubstituenten am Dithiocarbamat-Stickstoffatom abhängig. Bei den obengenannten Komplexen nimmt sie zum Beispiel in der Reihenfolge der Aufzählung zu. Die Forscher zeigten auch, daß  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen genauso wie  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen aus einer wäßrigen Lösung, der Tetrabutylammoniumdibutyldithiocarbamat zugesetzt ist, durch unmodifiziertes überkritisches Kohlendioxid ( $p = 240,5 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 50 \text{ °C}$ ) indirekt als Dibutyldithiocarbamat-Komplexe mit guter Effizienz herausgelöst werden können. Wai [177] und Mitarbeiter beschäftigten sich mit der Extraktion von Quecksilber aus Feststoffmaterialien. Sie teilen mit, daß  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen in maskierter Form als Quecksilberdiethyldithiocarbamat-Koordinationsverbindungen von überkritischem Kohlendioxid ( $p = 150 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 50 \text{ °C}$ ) aufgenommen werden können. Über die Löslichkeit der Diethyldithiocarbamat-Komplexe von  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen in diesem Medium ( $p = 100 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 50 \text{ °C}$ ) berichten Laintz [183] und Mitarbeiter. Zinnorganische Verbindungen vom Typ  $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$  (mit  $n = 2, 3$ )<sup>6</sup> wurden von Liu [179] und Mitarbeitern unter Verwendung eines Natriumdiethyldithiocarbamat-Zusatzes mit überkritischem Kohlendioxid ( $p = 450 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 80 \text{ °C}$ ) aus vorpräparierten Bodenmaterialien extrahiert. Die dort vorliegenden  $\text{R}_3\text{Sn}^+$ - und  $\text{R}_2\text{Sn}^{2+}$ -Ionen konnten dabei mit Ausbeuten zwischen 75 % und 95 %, abgewandelt zu den ladungsneutralen Diethyldithiocarbamat-Komplexen, erhalten werden. In einer anderen Veröffentlichung berichten Liu [184] und Mitarbeiter über die erfolgreiche Extraktion weiterer ionischer zinnorganischer Verbindungen aus Böden und Sedimenten mit durch Methanol (5 mol-%) modifiziertem überkritischem Kohlendioxid ( $p = 450 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 60 \text{ °C}$ ) unter Verwendung eines Diethylammoniumdiethyldithiocarbamat-Zusatzes. Experimente von Chau [185] und Mitarbeitern ergaben außerdem, daß Di- und Tributylzinnchlorid unter Verwendung von Natriumdiethyldithiocarbamat als Komplexmierungsmittel mit überkritischem Kohlendioxid, dem 10 Vol.-% Methanol beigemischt sind, quantitativ aus vorpräparierten Sedimenten herausgelöst werden können ( $p = 500 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 70 \text{ °C}$ ).  
Zur Ausbildung löslicher Koordinationsverbindungen mit Metallionen sind des weiteren Bis(trifluoroethyl)-dithiocarbamat-Liganden gut geeignet. Lopez-Avila [186] und Mitarbeiter konnten zum Beispiel  $\text{Cu}^{2+}$ -,  $\text{Co}^{2+}$ -,  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen nach einer Komplexbildung

<sup>6</sup> R=aliphatischer organischer Rest; X=Halogen.

mit Lithium-bis(trifluoroethyl)-dithiocarbamat aus vorpräpariertem Filterpapier, Sand und Silikagel mit Ausbeuten zwischen 70 % und 100 % bei einem Druck von 200 atm und einer Temperatur von 40 °C mit überkritischem Kohlendioxid extrahieren. Mit Hilfe des gleichen Liganden war es einer Arbeitsgruppe um Laintz [187] möglich,  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen quantitativ aus einer wäßrigen Lösung herauszulösen. Das Solvens überkritisches Kohlendioxid stand dabei unter einem Druck von nur 79,3 bar und hatte eine Temperatur von 35 °C. Durch ein SFC-Verfahren [183] ist es außerdem möglich, verschiedene Metallionen nach einer Komplexierung mit Bis(trifluoroethyl)-dithiocarbamat-Liganden mit überkritischem Kohlendioxid voneinander zu trennen. Oftmals sind die Komplexe von Metallionen mit Bis(trifluoroethyl)-dithiocarbamat-Liganden viel besser löslich als die mit den entsprechenden nichtfluorierten Analoga. Laintz [183] und Mitarbeiter stellten zum Beispiel für die Bis(trifluoroethyl)-dithiocarbamat-Koordinationsverbindungen von  $\text{Co}^{3+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 100 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 50 \text{ °C}$ ) fest, die um zwei bzw. drei Größenordnungen über denen der korrespondierenden Diethyldithiocarbamat-Komplexe liegen. Die Arbeitsgruppe um Wai [177] kommt in Bezug auf entsprechend maskierte  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen zu einem sehr ähnlichen Ergebnis ( $p = 150 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 50 \text{ °C}$ ).

$\beta$ -Diketone sind weitere Liganden, die dazu geeignet sein können, um Metallionen in einer Art und Weise zu komplexieren, so daß sie durch überkritisches Kohlendioxid gelöst werden, vor allem wenn sie fluoriert sind. Zum Beispiel berichten Lin [188] und Mitarbeiter über die Extraktion von Uranylionen und verschiedenen trivalenten Lanthanidionen ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) aus vorpräpariertem Cellulose-Filterpapier. Mit unmodifiziertem überkritischem Kohlendioxid ( $p = 150 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 60 \text{ °C}$ ) war es im Beisein von 2,2-Dimethyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-octandion möglich, eine gewisse Menge davon zu lösen. Gute Ausbeuten ergaben sich nach einer Erhöhung der Polarität des Solvens durch eine Zugabe von 5 mol-% Methanol. Durch Lagalante [189] und Mitarbeiter wurden des weiteren die Löslichkeiten verschiedener Kupfer(II)- und Chrom(III)- $\beta$ -Diketonate in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40 °C und bei Drücken zwischen 100 bar und 350 bar gemessen. Als Resultat wurde festgestellt, daß diese stark von der Art und Weise der Maskierung des zentralen Metalls durch die verwendeten Kohlenwasserstoff- oder Fluorkohlenstoffliganden abhängen. Der Ersatz von Methyl- durch Trifluormethylgruppen führte zum Beispiel zu einer Erhöhung der Löslichkeit der betroffenen Koordinationsverbindungen.

Liganden können besonders wirkungsvoll darin sein, Metallionen durch Komplexierung in überkritischem Kohlendioxid zu lösen, wenn bestimmte Substituenten in sie eingeführt sind [190-193]. Besonders geeignet sind Fluoroalkyl-, Fluoroether- und Siloxangruppen. Weil sich diese durch eine besonders niedrige Polarität auszeichnen, kann mit ihnen eine Anpassung der Eigenschaften der Liganden an das sehr unpolare Lösungsmittel überkritisches Kohlendioxid bewirkt werden. Folglich ist es in vielen Fällen möglich, durch die Verwendung solcher Substituenten eine Verbesserung des Löslichkeitsverhaltens zu erzielen (siehe hierzu auch Punkt II.4.4).

Auch eine Komplexbildung mit einem ionisierbaren Kronenether kann bewirken, daß Metallionen indirekt durch überkritisches Kohlendioxid aufgenommen werden. Wang [194] und Mitarbeiter berichten zum Beispiel über quantitativ verlaufende Extraktionsexperimente von  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen aus vorpräparierten festen Materialien wie Cellulose-Filterpapier und Sand bei einem Druck von 200 atm und einer Temperatur von 60 °C. Als Komplexbildner setzten sie dabei einen mit zwei tert.-Butylgruppen substituierten Dibenzobistriazolo-Kronenether ein. Das überkritische Kohlendioxid war außerdem durch 5 mol-% Methanol modifiziert, und die vorgelegten festen Materialien waren befeuchtet. Auch für  $\text{Au}^{3+}$ -Ionen konnte auf diese Art und Weise eine Aufnahme durch überkritisches Kohlendioxid indirekt als ladungsneutrale Komplexe erreicht werden. Zweiwertige Metallionen wie  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  und

$\text{Zn}^{2+}$  waren unter gleichen Bedingungen dagegen nicht effektiv lösbar. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit einer selektiven Extraktion von  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen aus befeuchteten Feststoffmaterialien, die verschiedene Salze enthalten.

### II.3.2.5 Aufnahme durch inverse Mizellen

Mit Hilfe bestimmter geeigneter Tenside (siehe Punkt II.4.4) können in überkritischem Kohlendioxid inverse Mizellen ausgebildet werden. Bei diesen Aggregaten, die abhängig von der chemischen Konstitution des Surfactants in sphäroidischer oder tubulärer Form auftreten, weisen die hydrophilen Gruppen der amphiphilen Substanzen nach innen, während die hydrophoben Molekülanteile nach außen gewandt sind. Die Aufnahme von polaren und ionischen Substanzen durch inverse Mizellen stellt eine weitere Möglichkeit dar, derartige Stoffe indirekt in überkritischem Kohlendioxid zu lösen. Das Erreichen von Löslichkeit oder die Verbesserung derselben beruht darauf, daß das Äußere der Tensidaggregate, welches mit dem unpolaren Solvens in Kontakt steht, einen hydrophoben Charakter und außerdem eine geringere Polarität als die im Inneren der inversen Mizellen enthaltenen polaren Substanzen besitzt. Von großer Bedeutung für die Lösefähigkeit gegenüber solchen Stoffen ist die Wassermenge, die von den Tensidaggregaten aufgenommen werden kann. Für die alleinige Ausbildung inverser Mizellen in überkritischem Kohlendioxid ist die Gegenwart von Wasser jedoch nicht immer unbedingt erforderlich. Ist in einem entsprechenden System kein oder nur sehr wenig Wasser vorhanden, so liegt eine „mizelläre Lösung“ vor. Ab einem gewissen, größeren Wassergehalt spricht man von einer „Mikroemulsion“. Charakterisierend für solche Systeme ist die Größe  $W_0$ , welche dem Verhältnis der Stoffmengen von Wasser und Tensid zueinander entspricht. Das Maß  $W_0^{\text{korr}}$  steht für den eigentlichen durchschnittlichen Wassergehalt der inversen Mizellen. Dieser Verhältniswert errechnet sich nach einer Korrektur der Stoffmenge von Wasser um den im Kohlendioxid außerhalb der Tensidaggregate gelösten Anteil (siehe Punkt II.4.1).

Daß mit einem Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactant ( $\text{PFPECOONH}_4$ ) Mikroemulsionen in überkritischem Kohlendioxid gebildet werden können, zeigten zum ersten Mal Johnston [195] und Mitarbeiter. Sie wiesen in verschiedener Weise vorliegende Wassermoleküle mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie nach (siehe Punkt II.4.2). Über wäßrige Lösungen anorganischer Salze in einer Mikroemulsion in überkritischem Kohlendioxid berichten zum Beispiel Clarke [196] und Mitarbeiter. Gelöstes Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat wiesen sie in einem solchen System ( $143 \text{ bar} \leq p \leq 164 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 32^\circ \text{C}$ ), gebildet durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensid (1,4 Gew.-%), mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie nach. Auf die gleiche Weise brachten diese Forscher auch Natriumnitroprussid in überkritischem Kohlendioxid in Lösung. Über eine quantitative Extraktion von Kupfernitrat aus vorpräpariertem Filterpapier durch eine Mikroemulsion in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 207 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 45^\circ \text{C}$ ), erzeugt durch ein  $\text{PFPECOONH}_4$ -Surfactant (2 Gew.-%), berichten Yates [197] und Mitarbeiter. Unter Anwendung der Technik der Hochdruck-NMR-Spektroskopie zeigte eine Arbeitsgruppe um Fremgen [198], daß die ionische Verbindung Ammoniumhexafluorophosphat durch inverse Mizellen gleichmäßig in einer Phase überkritischen Kohlendioxids ( $135 \text{ atm} \leq p \leq 145 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 35^\circ \text{C}$ ) dispergiert werden kann. Als Surfactant verwendeten die Forscher ebenfalls ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat (1,8 Gew.-%;  $W_0^{\text{korr}} = 20$ ). Ji [199] und Mitarbeiter erzeugten in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 367 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35^\circ \text{C}$ ) eine mizelläre Lösung mit Hilfe des Tensids Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (AOT) unter Verwendung von Perfluoropolyetherphos-

phat (PFPE-PO<sub>4</sub>) als Cosurfactant (AOT: 12,8 mM; PFPE-PO<sub>4</sub>: 25,3 mM;  $W_0^{korr} = 12$ ). Sie lösten Silbernitrat darin, um anschließend durch die Zugabe eines Reduktionsmittels feinste Silberpartikel herzustellen. Ohde [200] und Mitarbeiter brachten auf nahezu identische Weise Silbernitrat sowie Natriumhalogenide (NaI, NaBr, NaCl) indirekt in überkritischem Kohlendioxid in Lösung. Durch eine Zusammenführung zweier dementsprechender und zuvor voneinander getrennt vorliegender Systeme mizellärer Lösungen stellten sie Silberhalogenid-Nanopartikel her.

Auch für die Aufnahme polarer organischer Verbindungen in überkritisches Kohlendioxid mit Hilfe inverser Mizellen gibt es mehrere Beispiele. Thymolblau ist ein hydrophiler Farbstoff. Bei einer Temperatur von 40 °C ist er in reinem Kohlendioxid bei Drücken bis zu 690 bar vollkommen unlöslich. Hoefling [201] und Mitarbeiter konnten jedoch zeigen, daß diese Verbindung nach Ausbildung von inversen Mizellen indirekt in Lösung gebracht werden kann. Bei Drücken größer als 170 bar und bei einer Temperatur von 40 °C verwendeten sie hierfür fluorierte AOT-Analoga mit unterschiedlichen Kettenlängen (7 bis 9 Kohlenstoffatome) im hydrophoben Molekülteil als Tenside. Der Farbstoff Methylorange, eine relativ polare organische Verbindung, wurde von der Arbeitsgruppe um Johnston [195] mit Hilfe inverser Mizellen ( $0 \leq W_0^{korr} \leq 20$ ), die durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactant (2,1 Gew.-%) gebildet wurden, in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 276 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35 \text{ °C}$ ) gelöst. Clarke [196] und Mitarbeiter arbeiteten diesbezüglich unter ähnlichen Bedingungen ( $p = 241 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35 \text{ °C}$ ;  $W_0^{korr} = 0$  und  $W_0^{korr} = 17$ ) und mit dem gleichen Tensid (1,4 Gew.-%). Durch Jiménez-Carmona und Luque de Castro [202] wurde gezeigt, daß die mittelmäßig polare Substanz Cholesterin aus vorpräparierter Kieselgur in Gegenwart des nichtionischen Tensids Triton X-100, das in der Lage ist, in überkritischem Kohlendioxid inverse Mizellen zu bilden, mit wesentlich besserer Ausbeute erhalten werden kann als in der Abwesenheit dieses Surfactants. Unter optimierten Bedingungen ( $p = 383 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 40 \text{ °C}$ ) erzielten sie eine quantitative Extraktion des Sterins. Aufbauend auf ihren Untersuchungen entwickelten die Forscher [203] auch ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an Cholesterin in Lebensmitteln, welches das Tensid Triton X-100 als Bildner von inversen Mizellen in überkritischem Kohlendioxid verwendet.

Proteine und Enzyme sind große und schwere Moleküle, die an ihrer äußeren Oberfläche eine Vielzahl polarer funktioneller Gruppen tragen. Diese Substanzen können deswegen in überkritischem Kohlendioxid nicht ohne weiteres in Lösung gebracht werden. Bislang ist nur eine einzige Methode bekannt, nach der dies gelingt, und zwar handelt es sich dabei um die Aufnahme durch inverse Mizellen. Unter Punkt II.4.5 wird hierauf näher eingegangen. Keine der anderen Strategien zum Lösen von polaren Substanzen, die in den Unterpunkten zu Abschnitt II.3 bereits vorgestellt wurden, ist in Bezug auf Proteine und Enzyme in zufriedenstellender Weise erfolgreich. Daß inverse Mizellen auch befähigt sein können, solche Substanzen in überkritischem Kohlendioxid in Lösung zu bringen, ist einer der Gründe, weswegen sie für wissenschaftliche Untersuchungen besonders interessant sind. Möglicherweise könnten sich auch industrielle Anwendungen in Form von enzymatisch katalysierten Reaktionen in Mikroemulsion in überkritischem Kohlendioxid ergeben (siehe Punkt II.5.3.5).

## II.4 Tenside und inverse Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid

Die Errichtung der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur erfolgte in erster Linie mit dem Ziel, mizelläre Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid und darin stattfindende Reaktionen absorptionsspektrophotometrisch untersuchen zu können. Während und nach dem Aufbau der Anlage wurden noch einige erste Experimente durchgeführt. In den

folgenden Unterpunkten dieses Abschnitts sei zur theoretischen Einführung auf wichtige Aspekte im Zusammenhang mit inversen Mizellen in flüssigem und überkritischem Kohlendioxid eingegangen. Zunächst sei das Wasser näher betrachtet, das in verschiedenen Arten in den interessierenden Systemen vorkommt, und es seien bestimmte wichtige Begriffe definiert. Das Thema „Tenside“ ist von fundamentaler Bedeutung und wird anschließend ausführlich behandelt. Schließlich soll noch auf die Lösbarkeit von Proteinen und Enzymen durch inverse Mizellen und auf Anwendungen von mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid eingegangen werden.

#### II.4.1 Bestimmung einiger Begriffe

Wird ein Surfactant in einem unpolaren Medium in ausreichend hoher Konzentration gelöst, so bilden sich darin inverse Mizellen aus. Bei diesen sind die wasserlöslichen Gruppen der amphiphilen Substanzen zum Inneren des Tensidaggregats hin orientiert, während die hydrophoben Ketten nach außen zum Lösungsmittel hin ausgerichtet sind. Wird dem gebildeten System Wasser zugegeben, so sammelt sich dieses innerhalb der Mizellen an, sobald das Solvens damit gesättigt ist. Es entstehen hierbei mikroskopisch kleine Bereiche von in konzentrierter Weise vorliegendem Wasser, sogenannte „water pools“ [204]. Durch eine fortgesetzte Wasserzugabe schwellen die inversen Mizellen zunehmend an. Ein wichtiges Charakteristikum für solche Systeme ist das Verhältnis  $W_0$  der vorliegenden Gesamtstoffmenge von Wasser  $n(H_2O)$  zu der von Tensid  $n(Tensid)$ .

$$W_0 = \frac{n(H_2O)}{n(Tensid)} \quad \text{Gl. II.7}$$

Von größerer Aussagekraft für die Beschaffenheit der inversen Mizellen ist jedoch die Verhältnisgröße  $W_0^{korr}$ , zu deren Berechnung nur die Stoffmenge des Wassers herangezogen wird, die sich tatsächlich im Inneren der Tensidaggregate befindet. Der Anteil des Wassers  $n(H_2O)_{LM}$ , der direkt durch das Lösungsmittel gelöst ist, wird nicht berücksichtigt. Für  $W_0^{korr}$  gilt demnach:

$$W_0^{korr} = \frac{n(H_2O) - n(H_2O)_{LM}}{n(Tensid)} \quad \text{Gl. II.8}$$

Die Anwesenheit von Wasser ist für die Bildung inverser Mizellen nicht immer zwingend erforderlich. Dagegen wird das Löseverhalten der betreffenden Systeme vom Gehalt daran stark beeinflusst. Ist kein oder nur sehr wenig Wasser zugegen, so sind die Tensidaggregate äußerst klein und polydispers und haben nur ein relativ geringes Aufnahmevermögen für hydrophile Stoffe. Diese Substanzen werden um so besser und effektiver gelöst, je mehr Wasser in den inversen Mizellen enthalten ist. Einer Definition nach, wie sie von Pileni [204] angegeben wird, liegt eine „Mikroemulsion“ erst mit dem Bestehen größerer Tensidaggregate mit  $W_0^{korr}$ -Werten größer als 15 vor [196]. Systeme, in denen diese Grenze unterschritten wird, werden gemäß dieser Begriffsbestimmung als „Lösungen inverser Mizellen“ oder „mizelläre Lösungen“ bezeichnet. In der Literatur wird die Definition von Pileni aber häufig nicht beachtet, und die genauen Verhältnisse bleiben in vielen Artikeln unklar. Aus diesen Gründen und weil eine strenge Unterscheidung der beiden Bezeichnungen nicht sehr sinnvoll erscheint, werden diese Begriffsbestimmungen auch in dieser Arbeit nicht immer ganz genau eingehalten. Mikroemulsionen in unpolaren organischen Solventien sind in wissenschaftlichen Bü-

chern und Artikeln häufig als „w/o-Mikroemulsionen“ (water-in-oil-microemulsions) bezeichnet. Handelt es sich beim Lösungsmittel um komprimiertes Kohlendioxid, so werden die vorliegenden Systeme oft „w/c-Mikroemulsionen“ (water-in-CO<sub>2</sub>-microemulsions) genannt. Mizelläre Lösungen und Mikroemulsionen sind in ihrem Stabilitätsbereich einphasig und lichtdurchlässig. Als „cloud points“ (Trübungspunkte) werden die Drücke in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Wassergehalt bezeichnet, bei deren Unterschreitung aufgrund der verminderten Lösekraft von Kohlendioxid eine Phasentrennung und damit ein Verlust der Transparenz erfolgen (siehe Abb. II.13).

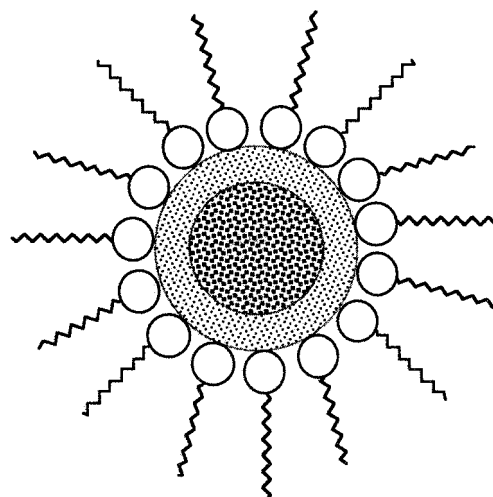
Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Wasser in ansonsten reinem Kohlendioxid wurden von verschiedenen Forschern [205, 206, 517] durchgeführt. Sie gewannen Meßergebnisse bei Temperaturen von 25 °C bis 80 °C und bei Drücken bis zu 700 atm. Eine Formel (siehe Gl. III.105) zur Berechnung der Sättigungskonzentration von Wasser in komprimiertem Kohlendioxid in Abhängigkeit von dessen Dichte wurde von Chrastil [517] entwickelt. Die Werte, die damit erhalten werden können, stimmen mit den experimentell ermittelten Daten über den gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich hinweg gut überein, wie eine Überprüfung ergab. Zur automatischen Steuerung der errichteten Hochdruckapparatur wurde ein Computerprogramm selbst entwickelt (siehe Punkt III.3.8). In einer Nebenfunktion ermöglicht dieses dem Benutzer, die Löslichkeit von Wasser in komprimiertem Kohlendioxid zu errechnen (siehe Punkt III.3.8.1.6). Dem Experimentator ist dadurch die Bestimmung der für die Versuchsbedingungen jeweils relevanten  $W_0^{kor}$ -Werte wesentlich erleichtert. Die entsprechenden Angaben in dieser Arbeit werden aus Vereinfachungsgründen unter der Annahme gemacht, daß sich die Anwesenheit des Tensids, eines Lösungsvermittlers und von anderen gelösten Stoffen nicht auf die Wasseraufnahmekapazität von komprimiertem Kohlendioxid auswirkt. Sie sind folglich als Näherungswerte aufzufassen.

#### II.4.2 Wassertypen in CO<sub>2</sub> / Tensid / H<sub>2</sub>O-Systemen

Von entscheidender Bedeutung für die Lösungskraft von Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid gegenüber hydrophilen Substanzen ist der Gehalt an aufnahmefähigem Wasser. Im Folgenden sei näher darauf eingegangen, in welchen verschiedenen Arten dieses in solchen Systemen auftritt. Man betrachte hierzu die schematische Darstellung in Abbildung II.7. Sie zeigt eine inverse Mizelle in einer mizellären Lösung oder einer Mikroemulsion. Zwei Regionen sind mit ungleichen Schraffierungen versehen, um die Bereiche zu kennzeichnen, in denen Wasser in unterschiedlicher Weise vorliegt. Das gezeigte Modell entspricht einem Vorschlag von Zinsli [208].

Abbildung II.7: Schematische Darstellung [196] einer inversen Mizelle in einer mizellären Lösung oder einer Mikroemulsion mit Kenntlichmachung der verschiedenen Bereiche, in denen Wasser in unterschiedlicher Weise vorliegt. Das gezeigte Modell wurde von Zinsli [208] vorgeschlagen. Die hohlen Kreise stehen für die hydrophilen Kopfgruppen der Tensidmoleküle.

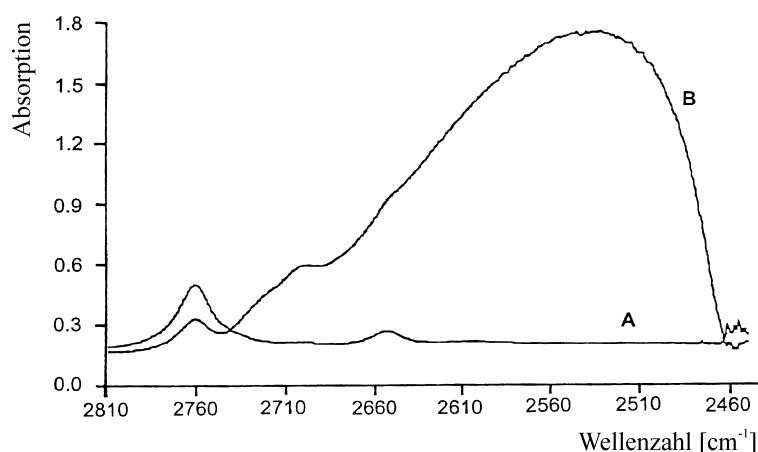
- „interfacial-water oder „bound-water“
- „bulk-water“



Im inneren Kern (Bereich mit stärkerer Schraffierung in Abb. II.7) der schematisch dargestellten inversen Mizelle befindet sich Wasser, das gewöhnlichem Wasser sehr stark ähnelt. Es ist hochgradig durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt und besitzt unter den verschiedenen Wasserarten die beste Lösungskraft für hydrophile Substanzen. In der Literatur wird die Benennung „bulk water“ dafür verwendet. Kugelschalenförmig darum herum ist ein weiterer Wassertyp (Bereich mit schwächerer Schraffierung in Abb. II.7) lokalisiert, der als „interfacial water“ oder „bound water“ bezeichnet wird. Die Wassermoleküle in dieser Region sind eng an die ionischen Kopfgruppen der Tensidmoleküle assoziiert. Für hydrophile Substanzen besteht dort eine geringere Lösungskraft. Außerhalb der inversen Mizelle gibt es noch einen dritten Wassertyp, und zwar handelt es sich dabei um das im komprimierten Kohlendioxid in direkter Weise gelöste Wasser. Es liegt dort in monomerer Form vor. Die Sättigungskonzentration davon läßt sich mit Kenntnis der entsprechenden Dichte in einfacher Weise nach einer von Chrastil [517] abgeleiteten Formel berechnen (siehe die Punkte II.4.1 und III.3.8.1.6). In einem gewissen Ausmaß wirkt dieses unmittelbar gelöste Wasser als Modifizierungsmittel für das unpolare Medium komprimiertes Kohlendioxid. Die direkte Löslichkeit hydrophiler Substanzen wird dadurch jedoch nur unwesentlich verbessert.

Mit Hilfe der *Fourier Transform Infrared (FTIR)-Spektroskopie* gelang es Johnston [195] und Mitarbeitern, die verschiedenen Wassertypen zum ersten Mal in einem entsprechenden System nachzuweisen. Sie verwendeten schweres Wasser ( $D_2O$ ), weil die O–H-Streckschwingungsbanden normalen Wassers von Absorptionen des Kohlendioxids und des eingesetzten Tensids verdeckt werden. Abbildung II.8 zeigt zum einen das FTIR-Spektrum (Kurve A) von mit schwerem Wasser gesättigtem komprimiertem Kohlendioxid ( $p = 162 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 31^\circ C$ ). Bei den Wellenzahlen  $2761 \text{ cm}^{-1}$  und  $2653 \text{ cm}^{-1}$  sind deutlich die Banden für die asymmetrische und die symmetrische Streckschwingung von monomerem schweren Wasser zu erkennen. Zum anderen gibt Abbildung II.8 auch das FTIR-Spektrum (Kurve B) wieder, welches aus einer Zugabe eines Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensids (1,4 Gew.-%,  $M = 740 \text{ g/mol}$ ;  $W_0 = 20$ ) unter sonst gleichen Bedingungen resultiert. Eine zusätzliche breite Bande mit einem Maximum bei einer Wellenzahl von  $2535 \text{ cm}^{-1}$  läßt auf die Gegenwart von Wasser schließen, in welchem hochgradig Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet sind und das damit in stark ausgeprägtem Maße „bulk-water“-Eigenschaften besitzt. Außerdem ist bei  $2697 \text{ cm}^{-1}$  eine Schulter zu erkennen (Kurve B). Johnston [195] und Mitarbeiter vermuten, daß sie auf die Präsenz von „interfacial water“ zurückgeführt werden kann. Sie sehen die Bande verursacht durch die gespannten Verhältnisse für Wasserstoffbrückenbindungen in der Grenzflächenregion.

Abbildung II.8: FTIR-Spektren von  $D_2O$  in komprimiertem Kohlendioxid ( $p = 162 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 31^\circ C$ ) ohne (Kurve A) und mit Zugabe (Kurve B) eines PFPECOO $^-$ NH $_4^+$ -Surfactants (1,4 Gew.-%,  $M = 740 \text{ g/mol}$ ;  $W_0 = 20$ ) [195, 207]. Die IR-Banden von Kohlendioxid wurden mittels eines Computers durch eine Subtraktion aus den Kurven herausgerechnet.





Weiterführende Studien unter Anwendung der FTIR-Spektroskopie an einem sehr ähnlichen System inverser Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid (PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1,4 Gew.-%,  $M = 740 \text{ g/mol}$ ;  $W_0 = 15$ ) wurden von Clarke [196] und Mitarbeitern ausgeführt. Sie zeigten, daß es ein temperaturabhängiges Verteilungsgleichgewicht für (schweres) Wasser zwischen dem Inneren und dem Äußeren der Tensidaggregate gibt. Auf eine Temperatursteigerung bei gleichbleibender Dichte ( $\Theta_1 = 31^\circ\text{C}$ ;  $p_1 = 156 \text{ bar} \rightarrow \Theta_2 = 60^\circ\text{C}$ ;  $p_2 = 300 \text{ bar}$ ) hin wurde in den FTIR-Spektren ein Anwachsen der Banden, die dem monomer im komprimierten Kohlendioxid gelösten D<sub>2</sub>O zuzuordnen sind, beobachtet. Die breite Bande, die zum „bulk water“ in den inversen Mizellen gehört, nahm im gleichen Zuge ab. Auf eine entsprechende Abkühlung hin geschah das Gegenteil. Die Effekte sind darauf zurückzuführen, daß die Löslichkeit von (schwerem) Wasser in komprimiertem Kohlendioxid bei unveränderter Dichte mit zunehmender Temperatur steigt und umgekehrt. Dementsprechend wird den inversen Mizellen Wasser entzogen oder wieder zugeführt.

### II.4.3 Herkömmliche Tenside

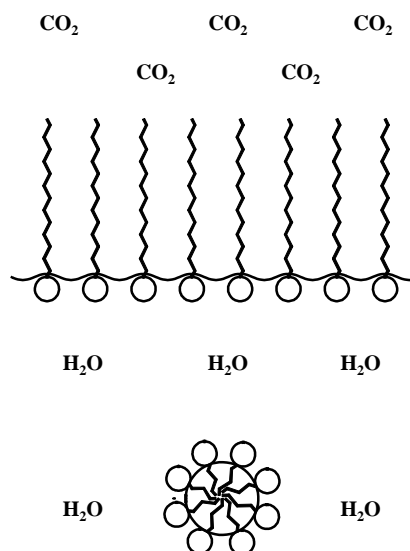
Bei weitem nicht jedes Surfactant ist dazu in der Lage, in überkritischem Kohlendioxid inverse Mizellen auszubilden. Consani und Smith [209] testeten über 130 verschiedene kommerziell erhältliche Tenside bei Drücken zwischen 100 bar und 500 bar und bei einer Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  auf ihr Löslichkeitsverhalten hin. Für die meisten der amphiphilen Substanzen wurde dabei festgestellt, daß sie von überkritischem Kohlendioxid entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Maße aufgenommen werden. Bloß vier Tenside wurden von den Forschern gefunden, die eine gewisse Neigung zeigen, inverse Mizellen auszubilden. Sie lösen sich nur in der Gegenwart von Wasser. Aufgrund der sehr schwachen Lösungskraft der entsprechenden Systeme gegenüber polaren Substanzen schlossen Consani und Smith, daß sich nur Vorstufen von inversen Mizellen mit den betreffenden Tensiden bildeten.

Ob ein Surfactant in überkritischem Kohlendioxid inverse Mizellen ausbilden kann oder nicht, hängt in ganz besonderem Maße von den Eigenschaften des hydrophoben Anteils der amphiphilen Substanz ab.

Von außerordentlich großer Bedeutung ist dessen Polarisierbarkeit. Der Grund hierfür liegt darin, daß diese physikalische Größe bestimmend ist für die Stärke der Ausbildung von Van der Waals-Wechselwirkungskräften zu benachbarten chemischen Substanzen oder Teilen von Molekülen. Weil Kohlendioxid nur eine sehr kleine Polarisierbarkeit [152] besitzt, sollte auch der hydrophobe Anteil des Surfactants möglichst in dieser Weise beschaffen sein. Lange Kohlenwasserstoffketten, wie sie oft in gewöhnlichen Tensiden vorkommen, besitzen jedoch zum Beispiel relativ hohe Polarisierbarkeiten [61]. Wird ein Surfactant mit einem solchen hydrophoben Anteil in Gegenwart von Wasser überkritischem Kohlendioxid ausgesetzt, so bilden sich keine inversen Mizellen aus. Die Ladungsfluktuationskräfte zwischen den langen Kohlenwasserstoffketten untereinander sind in diesem Fall nämlich bedeutend größer als die zwischen ihnen und Kohlendioxid [201, 209, 210]. Der bevorzugte Nachbar der hydrophoben Kette eines solchen Surfactants ist demnach eine weitere seiner Molekülarart. Da Kohlendioxid in dieser Hinsicht nur schlecht konkurrieren kann, wirkt es folglich bloß wenig solvatisierend. Als Konsequenzen daraus ergeben sich eine relativ geringe Löslichkeit des Tensids in Kohlendioxid und bei ausreichend hoher Konzentration des Surfactants die Ausbildung von normalen Mizellen in der Wasserphase. An der Phasengrenze kann vom Entstehen von Bürstenformationen ausgegangen werden. Abbildung II.9 dient zur Veranschaulichung der erwähnten Strukturen in einem entsprechenden System.

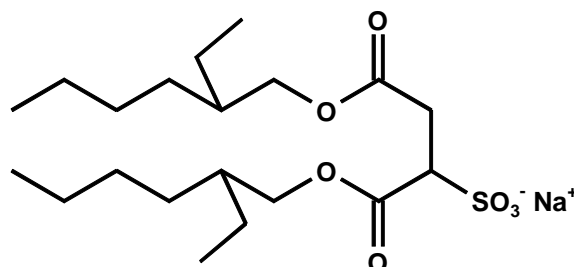
Für das Entstehen inverser Mizellen können außerdem Verzweigungen in den hydrophoben Anteilen von Tensiden eine wichtige Rolle spielen [247]. Sind solche vorhanden, so erhöhen diese die Neigung zur Ausbildung gekrümmter Tensidstrukturen mit gegenüber Kohlendioxid offen gefächerter Formation der hydrophoben Ketten. Fehlen Verzweigungen im wassermeidenden Molekülteil jedoch, so ist die Wahrscheinlichkeit der Generierung inverser Mizellen durch ein Surfactant deutlich geringer.

Abbildung II.9: Ausbildung normaler Mizellen in Wasser und einer Bürstenformation an der Phasengrenze zu Kohlendioxid bei Verwendung eines Tensids, das in einem solchen System nicht zur Ausbildung inverser Mizellen geeignet ist.



Das Tensid Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (AOT, Aerosol-OT; Strukturformel: siehe Abb. II.10) ist eine amphiphile Substanz, die in organischen Lösungsmitteln sehr häufig zur Erzeugung von Mikroemulsionen verwendet wird. Das Surfactant wird zu diesem Zweck auch erfolgreich in komprimierten Alkanen eingesetzt [211]. Smith [212] und Mitarbeiter führten zum Beispiel Studien zur Dichte und zur Leitfähigkeit von mizellären Lösungen, welche durch AOT in überkritischem Propan und Ethan gebildet wurden, durch. Eine Extraktion verschiedener wasserlöslicher Vitamine aus pharmazeutischen Präparaten nahm eine Arbeitsgruppe um Ihara [213] mit mizellären Lösungen in komprimiertem Pentan ( $p = 50 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ), erzeugt mit Hilfe von AOT, vor. In überkritischem Kohlendioxid gelingt die Bildung inverser Mizellen mit dem Tensid Aerosol-OT ohne Verwendung von Hilfsmitteln dagegen nicht. Bei Temperaturen zwischen  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und Drücken bis zu  $400 \text{ bar}$  ist AOT in komprimiertem Kohlendioxid praktisch unlöslich und liegt als wachsartiger Feststoff vor [211, 248].

Abbildung II.10: Strukturformel von Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (AOT; Aerosol-OT).



Ihara [213] und Mitarbeiter zeigten jedoch, daß Aerosol-OT mit Hilfe der Modifiziermittel Methanol und Ethanol (jeweils 7,5 Vol.-%) in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 300 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mit hoher Effektivität in Lösung gebracht werden kann. Einer Arbeitsgruppe um Hutton [142] gelang es schließlich, unter Zuhilfenahme der Cosolventien Ethanol (15 Mol-%) oder Pentanol (10 Mol-%) mit dem Tensid AOT mizelläre Lösungen in überkritischem Koh-

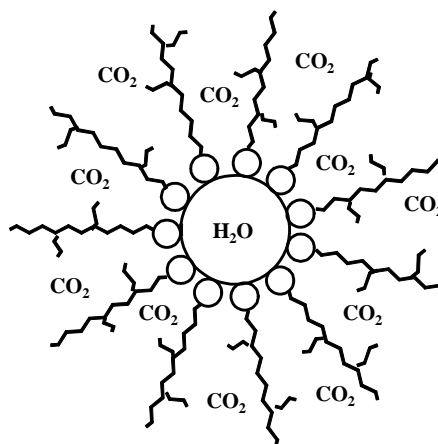
lendioxid ( $175 \text{ bar} \leq p \leq 250 \text{ bar}$ ;  $40^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 50^\circ\text{C}$ ) zu erzeugen. Eine weitere Möglichkeit, um mit Hilfe des Surfactants Aerosol-OT inverse Mizellen zu erzeugen, ist die Verwendung von Cotensiden. Zum Beispiel stellten zwei Arbeitsgruppen um Ji [199] und um Ohde [200] mizelläre Lösungen in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 367 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35^\circ\text{C}$ ) mit AOT und dem Cosurfactant Perfluoropolyetherphosphat (PFPE-PO<sub>4</sub>) her (AOT: 12,8 mM; PFPE-PO<sub>4</sub>: 25,3 mM;  $W_0^{\text{kor}} = 12$ ).

#### II.4.4 Besonders geeignete Tenside

Ob in einem unpolaren Lösungsmittel inverse Mizellen durch Tenside ausgebildet werden können oder nicht, hängt in ganz besonderem Maße davon ab, ob die Van der Waals-Wechselwirkungskräfte zwischen den hydrophoben Anteilen der amphiphilen Substanzen untereinander und zwischen diesen und dem Solvens in einem geeigneten Verhältnis zueinander stehen [214]. Ist keine entsprechende Balance gegeben, so ist das Surfactant entweder unlöslich, oder es wird nur in monomerer Form vom unpolaren Medium aufgenommen. Wegen bestimmter besonderer physikalischer Eigenschaften von komprimiertem Kohlendioxid hat es sich in diesem Lösungsmittel als außerordentlich schwierig erwiesen, die notwendige Ausgewogenheit der Ladungsfluktuationskräfte, welche durch die hydrophoben Tensidanteile ausgebildet werden, zu erreichen. Weil Kohlendioxid durch eine sehr niedrige Polarisierbarkeit [215] und einen relativ kleinen Löslichkeitsparameter [216] charakterisiert ist, überwiegen bei herkömmlichen Tensiden meist die Van der Waals-Wechselwirkungskräfte zwischen den hydrophoben Molekülteilen untereinander [201, 209, 210].

Um inverse Mizellen in flüssigem und überkritischem Kohlendioxid erzeugen zu können, ist es deswegen erforderlich, oberflächenaktive Substanzen zu verwenden, deren hydrophobe Gruppen ganz besonders gut in Kohlendioxid löslich sind. Wassermeidende Molekülteile mit dieser Eigenschaft werden als „CO<sub>2</sub>-philic“ (eingedeutscht: CO<sub>2</sub>-phil) [217, 218] bezeichnet. Sie sorgen für eine gesteigerte relative Bedeutung der Wechselwirkungskräfte zwischen den hydrophoben Tensidanteilen und Kohlendioxid. Fluoroalkyl- [248], Fluoroether- [172, 220] und Siloxangruppen [172, 221] entsprechen einem solchen Charakter besonders gut, da sie niedrige Löslichkeitsparameter und Polarisierbarkeiten ähnlich wie Kohlendioxid besitzen. Fluorverbindungen und tertiäre Amine sowie aliphatische Ether und Ester verfügen über freie Elektronenpaare und können deswegen als Elektronen-Donoren (Lewis-Basen) wirken. Da Kohlendioxid eine schwache Lewis-Säure ist, besitzen diese Verbindungen in diesem Lösungsmittel eine erhöhte Löslichkeit [216]. Einen Beweis für spezifische Wechselwirkungen zwischen Fluoratomen von Perfluoroalkanen und Kohlendioxid erbrachten Dardin [222] und Mitarbeiter mit Hilfe der <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie. Für tertiäre Amine wies eine Arbeitsgruppe um Meredith [223] durch FTIR-Untersuchungen das Entsprechende nach. Hydrophobe Anteile von Tensiden, die nicht zu stark miteinander und gut mit Kohlendioxid wechselwirken, fördern die Entstehung inverser Mizellen sowie deren Aufnahme ins Lösungsmittel [195, 210]. Unterstützend für die Ausformung einer gegenüber Kohlendioxid offen gefächerten Tensidstruktur ist außerdem das Vorhandensein von Verzweigungen in den hydrophoben Ketten der amphiphilen Stoffe [195, 210, 219, 220]. Sie bewirken, daß sich die für das Entstehen inverser Mizellen wichtige Krümmung leichter ausbildet. Aus sterischen Gründen können überdies Kohlendioxid-Moleküle besser zwischen die hydrophoben Tensidanteile eindringen und diese solvatisieren. Zur Veranschaulichung dient Abbildung II.11.

Abbildung II.11: Inverse Mizelle mit Wasserkern in komprimiertem Kohlendioxid, gebildet durch Tenside mit verzweigten hydrophoben Ketten.



Eine amphiphile Substanz, welche zur Erzeugung inverser Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid eingesetzt wird, muß auch eine Kopfgruppe besitzen, die bestrebt ist, das unpolare Solvens zu meiden und mit dem zu lösenden Stoff in Kontakt zu kommen. Diese Verhaltensweise des betreffenden Molekülteils wird als „CO<sub>2</sub>-phobic“ (eingedeutsch: CO<sub>2</sub>-phob) [217] bezeichnet. Verschiedene solcher Kopfgruppen können in einem geeigneten Tensid enthalten sein [224]. Ob der entsprechende Molekülteil mit einer hydrophilen oder mit einer lipophilen Natur besser tauglich ist, hängt von den Eigenschaften des Stoffes ab, der durch die Tensidaggregate aufgenommen werden soll [216]. Ist man zum Beispiel bestrebt, ein Polymer in Lösung zu bringen, so kann es vorteilhaft sein, ihn mit lipophiler Eigenschaft zu wählen [217]. Sollen dagegen inverse Mizellen mit Wasserkernen erzeugt werden, so ist ein hydrophiler Molekülteil vorzuziehen. Eine ausgeprägte Neigung einer solchen Kopfgruppe zur Hydratisierung wirkt als Triebkraft für die Aggregatbildung [210]. Der hydrophile Molekülteil kann von ionischer oder nichtionischer Beschaffenheit sein (siehe auch Punkt II.4.5). Mögliche wasserliebende Kopfgruppen anionischen Charakters sind zum Beispiel Sulfat-, Sulfonat-, Sulfosuccinat-, Phosphat-, Acrylsäure- und Carbonsäuregruppen. Als hydrophile Molekülanteile mit kationischer Natur kommen quaternäre Aminogruppen in Frage. Verwendbare nichtionische wasserliebende Kopfgruppen sind zum Beispiel Polyethylenoxid- oder Polysaccharidgruppen. Abhängig von den speziellen jeweils vorliegenden Systembedingungen sind die verschiedenen einsetzbaren hydrophilen Molekülanteile mehr oder weniger gut für die Ausbildung inverser Mizellen geeignet.

Des weiteren ist anzumerken, daß die Ausbildung inverser Mizellen durch eine insgesamt günstige Molekülgestalt gefördert werden kann. Als besonders vorteilhaft hat sich eine zweigegabelte Struktur erwiesen, wie sie zum Beispiel das Surfactant Aerosol-OT (siehe Abb. II.10) besitzt, das häufig zur Herstellung von w/o-Mikroemulsionen verwendet wird [204, 210]. Die oberflächenaktive Substanz besitzt eine polare Kopfgruppe und zwei davon ausgehende hydrophobe Ketten. Zum Gebrauch in flüssigem und überkritischen Kohlendioxid wurden verschiedene Surfactante entwickelt, die sich von dieser Verbindung ableiten (siehe unten).

Im folgenden sei näher auf Tenside mit verschiedenen CO<sub>2</sub>-philen Molekülteilen eingegangen, die inverse Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid ausbilden können:

Als erstes seien Amphiphile behandelt, die Perfluoropolyether (PFPE)-Ketten als hydrophobe Gruppen besitzen. Abbildung II.12 zeigt eine Formel für solche Tenside unter Berücksichtigung mehrerer verwendbarer Kopfgruppen (siehe oben) [224]. Die verschiedenen Glieder der hydrophoben Kette können in statistischer Abfolge und zu unterschiedlichen Anteilen auftreten. Bislang wurden zur Erzeugung mizellärer Lösungen und Mikroemulsionen in kompri-

miertem Kohlendioxid ganz besonders häufig monofunktionelle Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat (PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)-Tenside verwendet.

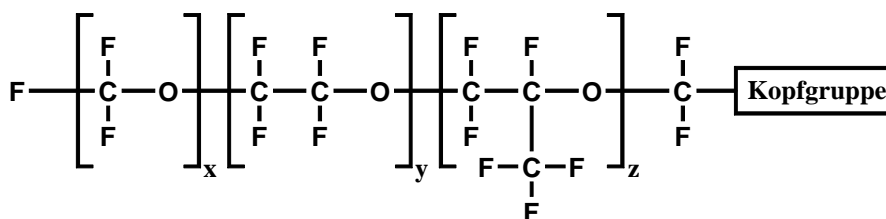


Abbildung II.12: Formel von Tensiden mit verschiedenen CO<sub>2</sub>-phoben Kopfgruppen, die eine Perfluoropolyether (PFPE)-Kette als hydrophoben Molekülteil besitzen und die zur Ausbildung inverser Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid geeignet sind ( $x + y + z \geq 4$ ; variable Abfolge der verschiedenen Glieder) [219, 224].

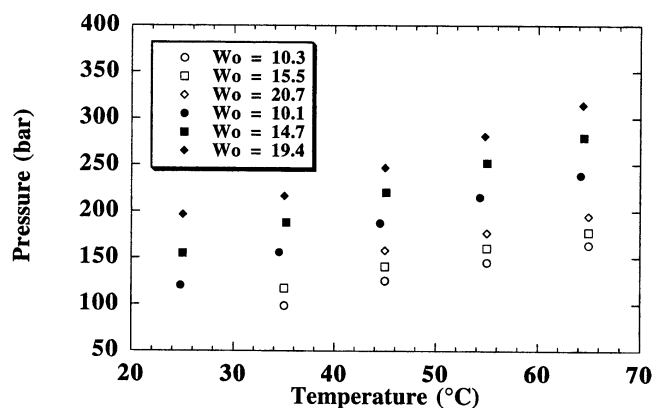
Perfluoropolyether lassen sich durch eine Photooxidation von Perfluorooolefinen wie Tetrafluoroethylen oder Hexafluoropropylen synthetisieren [225]. Zunächst entsteht dabei ein Gemisch aus oligomeren Polyethern, welche einen nicht unbeträchtlichen Anteil an Peroxidgruppen enthalten. Durch eine anschließende Bestrahlung mit UV-Licht oder durch eine thermische Behandlung können dann die peroxidfreien Perfluoropolyether erhalten werden. Eine Einflußnahme auf die Struktur der sich bildenden Produkte ist durch eine entsprechende Anpassung der Reaktionsbedingungen (z. B.: Temperatur, Konzentration der Reagenzien, Lichtintensität) ermöglicht. Perfluoropolyether, die in terminaler Position monofunktionell eine Carbonsäuregruppe tragen, können durch eine hydrolytische Behandlung der Oxidationsprodukte der Perfluoroolefine mit 10 %iger Schwefelsäure erhalten werden. Eine anschließende Umsetzung mit Ammoniak [227-232] führt zu den entsprechenden Perfluoropolyetherammoniumcarboxylaten, welche eine ausgeprägte Oberflächenaktivität aufweisen.

Die in wäßrigen Systemen gebildeten Aggregate dieser Tenside sind durch zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten untersucht. Zum Beispiel wurden kritische Mizellkonzentrationen (CMCs) [226] bestimmt und *Electron Spin Resonance (ESR)*- [227-229] sowie *IR*-Studien [231] vorgenommen. Es wurde auch gezeigt, daß in ternären Mischungen aus Perfluoropolyether-Öl, Wasser und Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat beim Vorliegen geeigneter Mengenverhältnisse w/o-Mikroemulsionen ausgebildet werden können. Untersuchungen der Systeme erfolgten durch Anwendung der *Differential Scanning Calorimetry (DSC)*-Technik, der *Quasi Elastic Light Scattering (QELS)*-Analyse und der *IR*-Spektroskopie [230, 231]. Des weiteren wurde festgestellt, daß ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensid die Oberflächenspannung zwischen überkritischem Kohlendioxid und einer Polyethylenglykol (PEG)-Phase herabsetzen kann. Es ermöglicht außerdem die Ausbildung von „PEG-in-CO<sub>2</sub>-Mikroemulsionen“ [233]. Polyethylenglykol ist hierbei durch inverse Mizellen, die aus PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Molekülen gebildet sind, ins Lösungsmittel CO<sub>2</sub> aufgenommen.

Die anionischen Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tenside sind auch dazu geeignet, um auf die gleiche Weise Wasser in komprimiertem Kohlendioxid zu lösen. Johnston [195] und Mitarbeiter konnten mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie zeigen, daß dieses innerhalb der Tensidaggregate auch in einer Form vorliegen kann, welche der von „bulk-water“ sehr ähnlich ist (siehe Punkt II.4.2). Durch eine Untersuchung der Absorption von Methylorange in ähnlichen Systemen mit verschiedenen Wassergehalten wurde dies untermauert. Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie zeigten die Forscher außerdem an einem Beispiel, daß inverse Mizellen aus PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Tensiden auch dazu geeignet sein können, um ein Protein in überkritischem Kohlendioxid indirekt in Lösung zu bringen (siehe Punkt II.4.5). Auf den Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Johnston [195] bauten Clarke [196] und Mitarbeiter auf. Ihre FTIR-Studien bekräftigten, daß inverse PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Mizellen in überkritischem

Kohlendioxid „bulk-water“ enthalten können. Die von ihnen durchgeführten absorptionsspektrophotometrischen Untersuchungen mit Methylorange ließen eindeutig auf ein kohlen-saures Medium mit einem geschätzten pH-Wert von 3 im Inneren der Tensidaggregate (PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1,4 Gew.-%,  $M = 740 \text{ g/mol}$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 17$ ;  $p = 241 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35 \text{ °C}$ ) schließen. Heitz [219] und Mitarbeiter bestimmten für mizelläre Lösungen in überkritischem Kohlendioxid, gebildet durch Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tenside, bei verschiedenen Wassergehalten und Temperaturen „cloud points“ (siehe Abb. II.13). Es stellte sich heraus, daß die Trübungspunkte mit steigender Temperatur höher liegen. Mit zunehmender Tensidkonzentration und Beladung des Systems mit Wasser verhält es sich ebenso.

Abbildung II.13: Trübungspunkte („cloud points“) für mizelläre Lösungen in komprimiertem Kohlendioxid, gebildet durch PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Tenside [56, 219]  
(offene Symbole: 1,4 Gew.-% Surfactant,  $M = 740 \text{ g/mol}$ ; volle Symbole: 5 Gew.-% Surfactant,  $M = 667 \text{ g/mol}$ ).



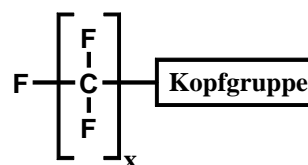
Durch *Electron Paramagnetic Resonance (EPR)*-Experimente gewannen die Forscher des weiteren Erkenntnisse zur Aggregation der Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Moleküle bei Drücken, die zu niedrig sind, als daß sich schon „water pools“ ausbilden könnten. Die Hochdruck-NMR-Spektroskopie wendeten zum ersten Mal Fremgen [198] und Mitarbeiter zur Untersuchung eines Systems inverser Mizellen in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 135 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 35 \text{ °C}$ ) an. Sie konnten damit die gleichmäßige Verteilung von eingesetztem Ammoniumhexafluorophosphat in einer Mikroemulsion, gebildet durch ein PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Tensid (1,8 Gew.-%;  $W_0^{\text{kor}} = 20$ ), nachweisen. Auch die *Small Angle Neutron Scattering (SANS)*-Technik wurde zur Charakterisierung entsprechender mizellärer Lösungen und Mikroemulsionen eingesetzt. Zielinski [234] und Mitarbeiter führten zum Beispiel SANS-Experimente an D<sub>2</sub>O/PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/CO<sub>2</sub>-Systemen durch und konnten mit (schwerem) Wasser aufgequollene inverse Mizellen nachweisen. Bei einer gleichbleibenden Konzentration an Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat (2,1 Gew.-%) in überkritischem Kohlendioxid ( $192 \text{ bar} \leq p \leq 287 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35 \text{ °C}$ ) wurden auf eine Erhöhung des Gehalts an D<sub>2</sub>O hin (0,8 Gew.-% bis 2,0 Gew.-%;  $11 \leq W_0^{\text{kor}} \leq 31$ ) Mizellradien von 20 Å bis 36 Å bestimmt. Lee [235] und Mitarbeiter untersuchten durch SANS-Experimente die Wechselwirkungen zwischen den Tensidaggregaten in einer mizellären Lösung, gebildet durch ein PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Surfactant ( $n(\text{Tensid})/n(\text{CO}_2) = 0,15$ ;  $M = 672 \text{ g/mol}$ ;  $W_0 = 12,5$ ). Es wurde dabei festgestellt, daß die entsprechenden Kräfte mit einer isobaren Temperatursteigerung oder einer isothermen Druckabsenkung zunehmen. Wird die Dichte zu gering, so überwiegen die Wechselwirkungskräfte zwischen den hydrophoben Anteilen der Tensidmoleküle untereinander diejenigen zwischen diesen und Kohlendioxid, was eine Phasentrennung zur Folge hat. In einer anderen wissenschaftlichen Veröffentlichung einer Arbeitsgruppe um Lee [236] wird über Leitfähigkeitsmessungen an mizellären Lösungen ( $W_0 = 12,5$ ) in komprimiertem Kohlendioxid ( $100 \text{ bar} \leq p \leq 450 \text{ bar}$ ;  $5 \text{ °C} \leq \Theta \leq 65 \text{ °C}$ ), gebildet durch ein PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Surfactant, berichtet. Unter bestimmten Bedingungen konnten die Forscher Perkolation be-

obachten. Durch Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tenside erzeugte mizelläre Lösungen und Mikroemulsionen sind die am besten untersuchten Systeme dieser Art in komprimiertem Kohlendioxid.

Ein kationisches Perfluoropolyether-Surfactant konnte ebenfalls erfolgreich zur Ausbildung inverser Mizellen verwendet werden, wie unlängst von Lee [237] und Mitarbeitern berichtet wurde. Den Forschern war es möglich, in komprimiertem Kohlendioxid ( $87,3 \text{ bar} \leq p \leq 415 \text{ bar}$ ;  $25^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 90^\circ\text{C}$ ) mit einem Perfluoropolyethertrimethylammoniumacetat-Tensid (2,5 Gew.-% und 5 Gew.-%,  $M = 1124 \text{ g/mol}$ ) mizelläre Lösungen und Mikroemulsionen zu erzeugen. Durch SANS-Experimente wiesen sie Mizellradien von 16 Å bis 36 Å bei unterschiedlichen Wassergehalten ( $9,5 \leq W_0^{\text{kor}} \leq 28$ ) nach.

Eine weitere Gruppe von Tensiden, welche sich gut zur Ausbildung inverser Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid eignet, sind solche Surfactante, die eine Perfluoroalkylkette ausreichend großer Länge als hydrophoben Molekülteil besitzen. Abbildung II.14 gibt eine Formel für derartige Amphiphile unter Berücksichtigung mehrerer verwendbarer Kopfgruppen (siehe oben) wieder [224].

Abbildung II.14: Formel von Tensiden mit verschiedenen  $\text{CO}_2$ -phoben Kopfgruppen, die eine Perfluoroalkyl-Kette als hydrophoben Molekülteil besitzen und die zur Ausbildung inverser Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid geeignet sind ( $x \geq 4$ ) [224].

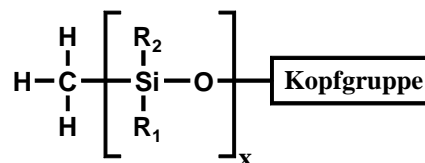


Fulton [238] und Mitarbeiter untersuchten das Aggregationsverhalten des nichtionischen Surfactants  $\text{F}(\text{CF}_2)_{6-10}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{3-8}\text{H}$ , welches aus einer  $\text{CO}_2$ -philen Perfluoroalkyl- und einer  $\text{CO}_2$ -phoben Polyethylenoxid-Kette besteht, in überkritischem Kohlendioxid unter Anwendung der *Small Angle X-ray Scattering* (SAXS)-Technik. Bei einem Druck von 530 bar und einer Temperatur von  $65^\circ\text{C}$  war das Tensid (6,3 Gew.-%) vollständig löslich. Durch ihre SAXS-Experimente konnten die Forscher unter diesen Bedingungen die Existenz verschiedener Tensidaggregate nachweisen. Hauptsächlich lagen vormizelläre Strukturen aus weniger als zehn Surfactant-Molekülen mit einem Radius von 9,6 Å vor. Zu einem gewissen Anteil waren jedoch auch größere Tensidaggregate vorzufinden, die als „inverse Mizellen“ eingestuft werden konnten. Sie hatten einen Mizellradius von 83,7 Å. Mit einer sehr ähnlichen amphiphilen Substanz  $\text{F}(\text{CF}_2)_{6-16}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10-15}\text{H}$  experimentierten da Rocha [239] und Mitarbeiter. Sie untersuchten das Phasenverhalten eines Systems, bestehend aus diesem Surfactant (5 Gew.-%), komprimiertem Kohlendioxid und einer wäßrigen 0,1 m  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung unter verschiedenen Bedingungen. Bei einem Druck von 310 bar und einer Temperatur von  $45^\circ\text{C}$  stellten die Forscher das Vorliegen einer w/c-Mikroemulsion fest.

Amphiphile auf Silicon-Basis<sup>7</sup> stellen eine weitere Klasse von Tensiden dar, welche die Erzeugung mizellärer Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid ermöglichen. Abbildung II.15 gibt einige Beispiele für solche Polyorganosiloxane, die mit verschiedenen  $\text{CO}_2$ -phoben Kopfgruppen (siehe oben) inverse Mizellen in diesem Lösungsmittel ausbilden können [224].

<sup>7</sup> Substanzen dieser Art können z. B. von der Firma ABCR GmbH & Co. KG (Karlsruhe) bezogen werden.

Abbildung II.15: Formel von Tensiden mit verschiedenen CO<sub>2</sub>-phoben-Kopfgruppen, die eine Siloxan-Kette als hydrophoben Molekülteil besitzen und die zur Ausbildung inverser Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid geeignet sind [224]



( $x \geq 4$ , jedoch vorzugsweise  $x \geq 10$ ;  $R_1$  und  $R_2$  können unabhängig voneinander sein: H,  $(\text{CH}_2)_a\text{CH}_3$ , Phenyl,  $(\text{CF}_2)_b\text{CF}_3$ ,  $(\text{CH}_2)_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_c\text{OH}$ ,  $(\text{CH}_2)_4(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_d\text{OH}$ , Fluoroether,  $(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_e\text{CF}_3$  oder  $(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_f\text{CF}_3$  mit  $0 \leq a, b, c, d, e, f \leq 100$ , bevorzugt jedoch  $a, b, c, d, e, f < 25$ ).

Vergleicht man bei Raumtemperatur das Phasenverhalten von Silicon-Amphiphilen mit dem entsprechender Fluoroether-Analoga, so ist festzustellen, daß zur Erzeugung transparenter mizellärer Lösungen bzw. Mikroemulsionen deutlich höhere Drücke aufgewendet werden müssen [240]. Trotzdem sind Polyorganosiloxan-Tenside für die Ausbildung inverser Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid von Interesse, und zwar unter anderem deswegen, weil diese Verbindungen meist weniger teuer sind als fluorierte amphiphile Substanzen. Das Phasenverhalten von Silicon-Tensiden kann außerdem durch Veränderungen in der chemischen Struktur beeinflusst werden. Vor allem die Natur und die Beschaffenheit der Seitenketten spielen dabei eine bedeutende Rolle. Fink [241] und Mitarbeiter zeigten, daß der Ersatz lateraler Wasserstoffatome in Copolymeren aus Dimethylsiloxan und Methylhydrosiloxan durch Propylacetat-Gruppen zu deutlichen relativen Absenkungen der Trübungspunkte führt, vermutlich wegen guter Wechselwirkungen zwischen den eingebrachten Carbonylfunktionen und Kohlendioxid [252]. Durch ein derartiges Vorgehen lassen sich Silicon-Verbindungen herstellen, die ein Löslichkeitsverhalten ähnlich dem vergleichbarer fluorierter Polyether aufweisen. Die wichtigste Voraussetzung hierfür ist, daß geeignete Seitenketten in die Polyorganosiloxane eingeführt werden, da ansonsten nachteilige Effekte die Folge sein können. Zum Beispiel ersetzten Fink [241] und Mitarbeiter die lateralen Wasserstoffatome in den schon erwähnten Copolymeren aus Dimethylsiloxan und Methylhydrosiloxan auch durch Hexylgruppen, was wegen deren lipophilen Charakter eine relative Anhebung der Trübungspunkte bewirkte. Neben der chemischen Natur von Seitenketten spielt auch das Ausmaß, in welchem diese in eine Silikon-Verbindung eingeführt sind, eine entscheidende Rolle bei der Beeinflussung des Phasenverhaltens [240]. In vielen Fällen verhält es sich so, daß der erzielte Effekt um so größer ist, je mehr Substitutionen am Polymer erfolgten.

Die amphiphile Substanz Aerosol-OT ist aufgrund ihrer zweigegabelten Molekülgestalt für die Ausbildung inverser Mizellen in unpolaren organischen Lösungsmitteln besonders gut geeignet [204, 210] und wird zu diesem Zweck auch sehr häufig benutzt. Ohne die Verwendung von Hilfsstoffen wie Modifizierungsmitteln oder Cotensiden gelingt die Erzeugung entsprechender Tensidaggregate mit dem Surfactant AOT in komprimiertem Kohlendioxid jedoch nicht (siehe Punkt II.4.3). Wird die Beschaffenheit der beiden hydrophoben Ketten von Aerosol-OT jedoch in geeigneter Weise modifiziert, so werden amphiphile Substanzen mit der erwähnten vorteilhaften Molekülgestalt erhalten, welche auch in diesem Lösungsmittel ohne Hilfsstoffe zur Ausbildung inverser Mizellen geeignet sind.

Eine Möglichkeit ist es, die wassermeidenden Gruppen von AOT durch solche zu ersetzen, die besonders CO<sub>2</sub>-phil sind. Hoefling [201] und Mitarbeiter gehörten zu den ersten, die mit dieser Strategie Erfolge errangen. Sie experimentierten mit Tensiden, die alle die gleiche Molekülgestalt und die gleiche hydrophile Kopfgruppe wie Aerosol-OT besaßen. Als hydrophobe Gruppen hatten diese Amphiphile jedoch jeweils zwei gleiche Fluoroalkylketten mit variierenden Längen. Die verwendeten Tenside wiesen eine gute Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid auf, und aus einer wäßrigen Phase konnte in ihrer Anwesenheit ober-



halb eines bestimmten Schwellendrucks ( $172 \text{ bar} \leq p \leq 207 \text{ bar}$ ) der hydrophile Farbstoff Thymolblau in dieses Solvens hinein extrahiert werden. AOT-ähnliche Tenside mit  $\text{CO}_2$ -philen Fluoroalkylketten als hydrophoben Molekülanteil sind auch die Verbindungen Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF4) und Natrium-bis(1H,1H-perfluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (di-CF4). Sie können inverse Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid ausbilden. Ihre Strukturformeln sind in Abbildung II.16 gezeigt (vergleiche mit Abb. II.10). Damit die Tenside gegenüber einer Esterhydrolyse wegen des starken Elektronenzugs der Fluoratome nicht allzu empfindlich sind, sind sie in den Positionen 1 ihrer hydrophoben Ketten nicht fluoriert.

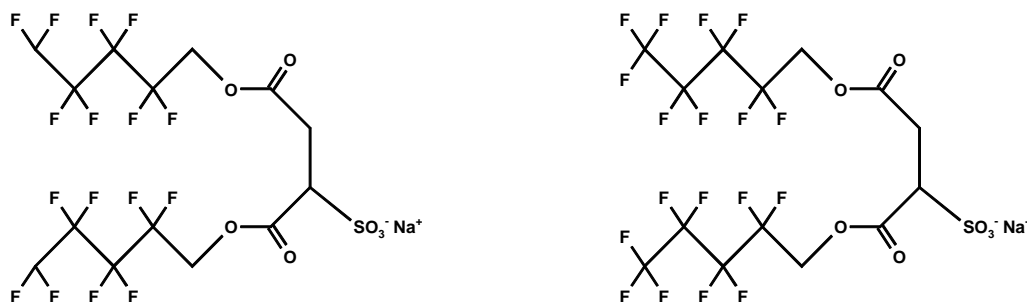


Abbildung II.16: Strukturformeln für zwei AOT-ähnliche Tenside mit  $\text{CO}_2$ -philen Fluoroalkylketten als hydrophobe Molekülanteile, die inverse Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid ausbilden können [244]. Links: Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF4); Rechts: Natrium-bis(1H,1H-perfluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (di-CF4).

Daß das zweigegabelte fluorierte Surfactant di-HCF4 in komprimiertem Kohlendioxid mikelläre Lösungen und Mikroemulsionen erzeugen kann, zeigten Eastoe [242] und Mitarbeiter als erste. Zum Beispiel konnten sie bei einer Temperatur von  $15^\circ\text{C}$  und bei Drücken oberhalb von ca. 400 bar das Vorliegen von Einphasigkeit beobachten ( $c(\text{di-HCF4}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ;  $W_0 = 20$ ). Die Forscher untersuchten die gebildeten Tensidaggregate unter Anwendung der SANS-Technik. Bei einer Temperatur von  $15^\circ\text{C}$  und einem Druck von 500 bar bestimmten sie die Radien der gebildeten inversen Mizellen in Abhängigkeit vom Wassergehalt ( $c(\text{di-HCF4}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ). Es resultierten Ergebnisdaten zwischen  $12,0 \text{ \AA}$  und  $30,9 \text{ \AA}$  für  $W_0$ -Werte zwischen 5 und 25 unter Einhaltung eines linearen Zusammenhangs. Auf die Zugabe eines Überschusses an Wasser hin ließ sich eine Phasentrennung beobachten ( $c(\text{di-HCF4}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ;  $W_0 \approx 75$ ), wobei sich nach ca. 30 Minuten eine tensid- und wasserreiche und eine transparente Kohlendioxid-Phase ausbildete. SANS-Untersuchungen an der letzteren ergaben, daß sich der Radius der dort vorhandenen inversen Mizellen während einer Drucksteigerung von 400 bar auf 550 bar von  $36 \text{ \AA}$  auf  $56 \text{ \AA}$  vergrößerte ( $\Theta = 15^\circ\text{C}$ ). Demnach können durch das Surfactant di-HCF4 Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid gebildet werden, die relativ große Wassertropfen enthalten. Weitere wissenschaftliche Arbeiten [243, 244] beschäftigen sich damit, welche Auswirkungen der unterschiedliche Fluorierungsgrad an den terminalen Kohlenstoffatomen der hydrophoben Ketten der Tenside di-HCF4 und di-CF4 (siehe Abb. II.16) auf die Eigenschaften und das Verhalten dieser Fluorosuccinate hat. Das Vorhandensein von je einem Wasserstoff-Substituenten in endständiger Position in den wassermeidenden Gruppen von di-HCF4 hat zur Folge, daß an diesen Stellen relativ starke permanente Dipolmomente vorliegen. Zu Vergleichszwecken kann das Molekül Pentafluoroethan ( $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ ) herangezogen werden. Es besitzt ein permanentes Dipolmoment von  $1,54 \text{ D}$  [245]. Das Tensid di-CF4 ist nicht in gleicher Weise betroffen, da seine hydrophoben Ketten terminal vollständig fluoriert sind. Die substitutionsbedingten unterschiedlichen Beschaffenheiten der beiden Fluorosuccinate wirken sich deutlich auf ihre Aggregati-

onsfähigkeit aus. Ersichtlich ist dies einerseits an den kritischen Mizellkonzentrationen (CMCs), die Downer [243] und Mitarbeiter für wäßrige Lösungen zu 1,57 mmol/L bezüglich di-CF<sub>4</sub> ( $\Theta = 30\text{ °C}$ ) und zu 16,0 mmol/L bezüglich di-HCF<sub>4</sub> ( $\Theta = 25\text{ °C}$ ) bestimmten. Wegen der permanenten Dipolmomente in den Enden der hydrophoben Ketten von di-HCF<sub>4</sub> ist die Ausbildung normaler Mizellen in Wasser mit diesem Tensid im Vergleich zu di-CF<sub>4</sub> erschwert. Andererseits gibt es auch Auswirkungen auf das Phasenverhalten in komprimiertem Kohlendioxid, wie einer weiteren Arbeit von Eastoe [244] und Mitarbeitern zu entnehmen ist. Die Abbildungen II.17a und II.17b zeigen Trübungspunkte für mizelläre Lösungen unterschiedlichen Wassergehalts, erzeugt durch die beiden Fluorosuccinat-Tenside. Man erkennt, daß bei gleichem  $W_0$ -Wert die „cloud points“ des durch di-CF<sub>4</sub> gebildeten Systems bei deutlich niedrigeren Drücken liegen als diejenigen, welche sich mit di-HCF<sub>4</sub> ergeben. Der CO<sub>2</sub>-phile Charakter der hydrophoben Ketten des zuletzt genannten Surfactants ist durch die permanenten Dipolmomente an ihren Enden herabgesetzt. Aus diesem Grund bedarf es bezüglich di-HCF<sub>4</sub> im Vergleich zu di-CF<sub>4</sub> höherer Dichten, um ein transparentes einphasiges System, bestehend aus inversen Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid, zu stabilisieren. Was das Surfactant di-CF<sub>4</sub> anbetrifft, ist noch anzumerken, daß es mit seinen niedrigen Trübungspunkten eines der effizientesten Amphiphile zur Erzeugung mizellärer Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid überhaupt ist [244]. Ansonsten liegt mit den beiden Fluorosuccinaten ein ähnliches Phasenverhalten vor, wie dies auch mit verschiedenen Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensiden beobachtet wurde (vergleiche Abb. II.13). Mit steigenden Temperaturen und anwachsenden Wassergehalten liegen die „cloud points“ bei höheren Drücken. Daß auch zunehmende Tensidkonzentrationen zu Anhebungen der Trübungspunkte führen, zeigen Experimente von Liu und Erkey [246] unter Verwendung des Surfactants di-HCF<sub>4</sub>. Auf die Lage der Trübungspunkte wirkt sich auch die Konzentration von gelösten Salzen in den Wassertropfchen aus. Elektrolyte sind für die Bildung inverser Mizellen förderlich und bewirken „cloud points“ bei niedrigeren Drücken. Dies kann entweder davon herrühren, daß abstoßende Wechselwirkungskräfte zwischen den ionischen Kopfgruppen der Amphiphile durch sie abgeschirmt werden oder daß monomer im System gelöste Tensidmoleküle effektiver an der Aggregatbildung beteiligt werden [244].

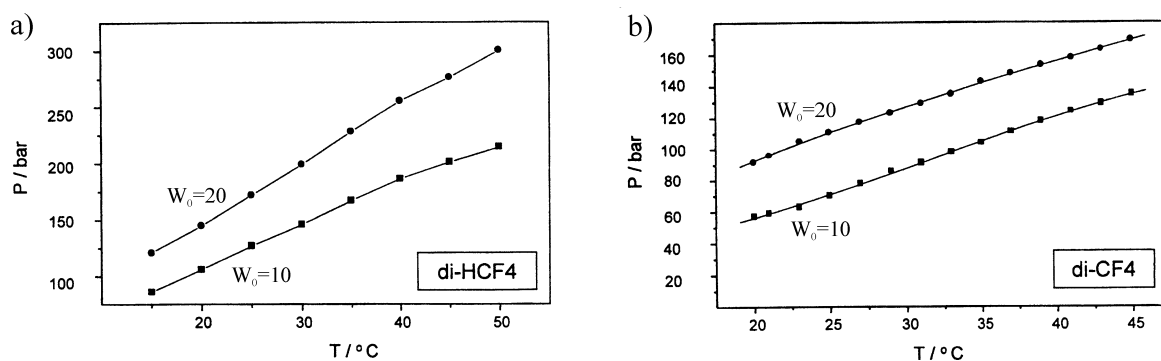


Abbildung II.17: Trübungspunkte („cloud points“) für mizelläre Lösungen in komprimiertem Kohlendioxid, gebildet durch zwei ungleiche Fluorosuccinat-Tenside bei verschiedenen Wassergehalten  $W_0$  ( $c_{\text{Tensid}} = 0,05\text{ mol/L}$ ) [244]. a) Surfactant: di-HCF<sub>4</sub>; b) Surfactant: di-CF<sub>4</sub>.

Das Tensid di-CF<sub>4</sub> ist für die Ausbildung von mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid wegen der niedrigeren Trübungspunkte, die mit ihm verbunden sind, aus technischer Sicht vorteilhafter anwendbar als di-HCF<sub>4</sub>. Apparaturen für Verfahrensprozesse müssen damit nämlich nur für weniger hohe Drücke ausgelegt werden und bringen folglich weniger technische Schwierigkeiten mit sich. Ein wirtschaftlicher Aspekt dabei ist, daß die Anlagen dadurch auch billiger werden. Von ganz erheblichem Nachteil ist jedoch, daß

di-CF<sub>4</sub> selbst sehr teuer ist. Der fluoriierte Alkohol 1H,1H-Perfluoropentanol, der für die Synthese des Tensids benötigt wird, kostet ungefähr zehnmal so viel wie 1H,1H,5H-Octafluoropentanol, durch das ersatzweise die Herstellung von di-HCF<sub>4</sub> ermöglicht ist [244]. Aus Kostengründen kann es somit besser sein, trotz einer etwas weniger ausgeprägten Fähigkeit zur Erzeugung mizellärer Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid die Verwendung des Tensids Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat anstelle von Natrium-bis(1H,1H-perfluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat vorzuziehen. SANS-Experimente [244] deuten außerdem darauf hin, daß die maximal mögliche Wasseraufnahme  $W_0^{\max}$  durch inverse Mizellen bei Verwendung des Surfactants di-HCF<sub>4</sub> ( $W_0^{\max} \approx 30$ ) im Vergleich mit di-CF<sub>4</sub> ( $W_0^{\max} \approx 20$ ) größer ist. Weitere Untersuchungen zum Phasenverhalten von w/c-Systemen mit zusätzlichen fluoriierten AOT-ähnlichen Amphiphilen führten Liu und Erkey [246] durch. Sie stellten unter anderem fest, daß das Tensid Natrium-bis(1H,1H,3H-hexafluoro-1-butyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF<sub>3</sub>) trotz seiner kurzen und nur teilweise mit Fluoratomen bestückten hydrophoben Ketten bemerkenswert große Wassermengen ( $c_{\text{Tensid}} = 0,015 \text{ mol/L}$ ;  $W_0 = 10$ ) in komprimiertem Kohlendioxid in Lösung bringen kann (z. B.:  $\Theta = 30^\circ\text{C}$ ;  $p \geq 200 \text{ bar}$ ).

Eine andere Möglichkeit, die wassermeidenden Molekülanteile von Aerosol-OT so zu modifizieren, daß eine amphiphile Substanz entsteht, welche dazu in der Lage ist, in komprimiertem Kohlendioxid inverse Mizellen auszubilden, ist es, Kettenverzweigungen auszubilden. Durch eine ausgeprägtere Sperrigkeit der hydrophoben Gruppen werden deren Wechselwirkungen untereinander nämlich aus sterischen Gründen vermindert, was den Ladungsfluktuationen zum Lösungsmittel Kohlendioxid mehr Gewicht verleiht und somit für eine günstigere Kräftebalance sorgt. Des weiteren wird durch Kettenverzweigungen die Neigung von Aerosol-OT zur Ausbildung von Strukturen, die gegenüber Kohlendioxid offen gefächert sind, vergrößert. Beide Effekte sind für die Ausbildung inverser Mizellen förderlich. Abbildung II.18 zeigt zwei AOT-ähnliche Tenside mit verzweigten hydrophoben Ketten, die es ermöglichen, mizelläre Lösungen in komprimiertem Kohlendioxid zu erzeugen. Sie wurden von Eastoe [247] und Mitarbeitern erst vor kurzem zu diesem Zweck entwickelt. Derartige Amphiphile, die hydrophobe Ketten mit Kohlenwasserstoff-Natur enthalten, sind von besonderem Interesse vor allem für Anwendungen in der Industrie für Lebensmittel und Kosmetika, da sie aus toxikologischer und ökologischer Sicht unbedenklicher und außerdem auch billiger sind als fluoriierte Tenside.

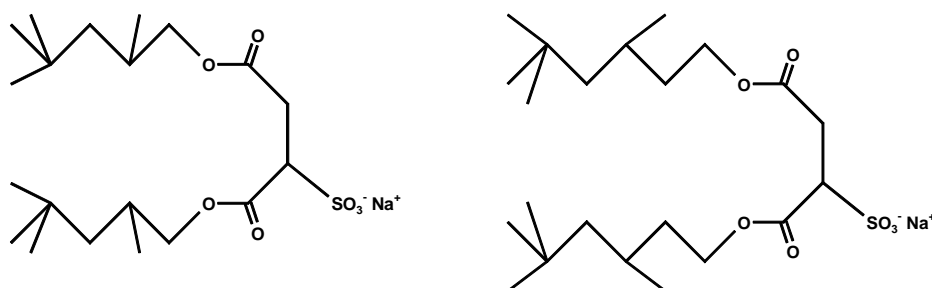


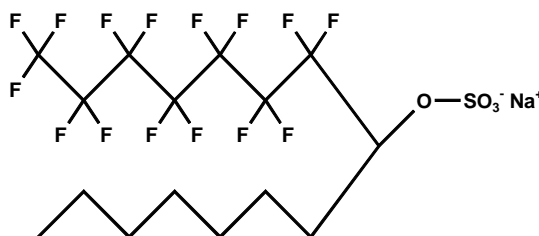
Abbildung II.18: Strukturformeln für zwei AOT-ähnliche Tenside mit sperrigen Methylgruppen in den hydrophoben Molekülanteilen, die inverse Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid ausbilden können [247]. Links: Natrium-bis(2,4,4-trimethyl-1-pentyl)-2-sulfosuccinat; Rechts: Natrium-bis(3,5,5-trimethyl-1-hexyl)-2-sulfosuccinat.

Eastoe [247] und Mitarbeiter konnten mit diesen beiden Amphiphilen, Natrium-bis(2,4,4-trimethyl-1-pentyl)-2-sulfosuccinat und Natrium-bis(3,5,5-trimethyl-1-hexyl)-2-sulfosuccinat, bei einer Temperatur von  $33^\circ\text{C}$  und einem Druck von 500 bar in überkritischem Kohlendioxid

oxid eine einphasige transparente mizelläre Lösung herstellen ( $c_{Tensid} = 0,10 \text{ mol/L}$ ). SANS-Experimente daran zeigten, daß sphärische Tensidaggregate vorlagen, und es wurden nach verschiedenen Auswertemethoden Mizellradien zwischen  $13 \text{ \AA}$  und  $20 \text{ \AA}$  bestimmt. Unter Anwendung der UV-VIS-Spektroskopie war es den Forschern außerdem möglich nachzuweisen, daß die  $\text{CO}_2$ -unlösliche ionische Farbstoffverbindung Dimidiumbromid mit Hilfe des Tensids Natrium-bis(3,5,5-trimethyl-1-hexyl)-2-sulfosuccinat ( $c_{Tensid} = 0,025 \text{ mol/L}$ ) innerhalb inverser Mizellen in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $p = 500 \text{ bar}$ ) in Lösung gebracht werden kann.

Ein weiteres zweikettiges Surfactant, welches Wasser durch die Aufnahme in inverse Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid in Lösung bringen kann, ist das Natriumsalz des Monoesters von Schwefelsäure mit 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Pentadecafluoropentadecan-8-ol (Tensid-Kurzbezeichnung: F7H7). Abbildung II.19 zeigt die Strukturformel des Hybridsurfactants, welches über eine Perfluoroalkyl- und eine Alkylgruppe als hydrophoben sowie über eine ionische Kopfgruppe als hydrophilen Molekülanteil verfügt.

Abbildung II.19: Strukturformel eines Hybridsurfactants, welches in komprimiertem Kohlendioxid inverse Mizellen ausbilden kann [248]. Natriumsalz des Monoesters von Schwefelsäure mit 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Pentadecafluoropentadecan-8-ol (Tensid-Kurzbezeichnung: F7H7).

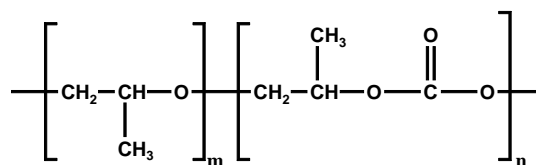


Mit diesem Tensid gelang es durch Harrison [248] und Mitarbeiter zum ersten Mal, inverse Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid mit einem beträchtlichen Wassergehalt zu erzeugen. Bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $231 \text{ bar}$  läßt sich in Anwesenheit von  $1,9 \text{ Gew.-%}$  F7H7 zum Beispiel eine einphasige transparente w/c-Mikroemulsion ausbilden, welche durch einen  $W_0^{kor}$ -Wert von  $32$  charakterisiert ist. Der Gehalt an Wasser von ca.  $2 \text{ Gew.-%}$  ist hierbei sogar ein wenig größer als der des Tensids. Untersuchungen der Forscher zum Phasenverhalten ergaben, daß die Trübungspunkte des Systems mit steigenden Temperaturen, Wassergehalten und Tensidkonzentrationen zu höheren Drücken hin angehoben werden, so wie dies auch mit anderen Tensiden beobachtet wird (siehe oben). Von reinem Kohlendioxid wird das Surfactant F7H7 ( $1,9 \text{ Gew.-%}$ ) nicht aufgenommen ( $p \leq 345 \text{ bar}$ ;  $20 \text{ }^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Es bedarf zumindest einer geringen Menge Wasser (z. B.  $0,48 \text{ Gew.-%}$ ), um die Ausbildung inverser Mizellen zu ermöglichen und das Amphiphil vollständig zu lösen. Vergleichbar mit einem Leim [248] bindet das Wasser die hydrophilen Kopfgruppen der F7H7-Moleküle zusammen und läßt gut  $\text{CO}_2$ -lösliche Tensidaggregate entstehen. Die verschiedenen hydrophoben Gruppen des Hybridsurfactants, welche chemisch miteinander verbunden sind, beteiligen sich an der Mizellbildung gemäß ihrer Natur in unterschiedlicher Weise. Während die Perfluoroalkylketten ausgeprägt  $\text{CO}_2$ -phil sind und weit ins Kohlendioxid hinausragen, sind die Alkylketten relativ eng angezogen. Eine durch F7H7 gebildete Mizelle besteht demnach aus einem wäßrigen Kern, in den die hydrophilen Kopfgruppen eintauchen, und einer Schale mit hohem Kohlenwasserstoffanteil, aus der gut solvatisierte Fluorkohlenstoffketten hervortreten [248]. Das Entstehen einer gegenüber Kohlendioxid offen gefächerten Tensidstruktur wird durch die Doppelkettigkeit des Surfactants unterstützt, denn der damit verbundene relativ große Platzbedarf der hydrophoben Molekülanteile begünstigt die Ausbildung einer Wölbung um winzige Wassertropfchen herum. Die weniger weit ins Lö-

sungsmittel hinausragenden Kohlenwasserstoffketten können auch als Cotensidersatz angesehen werden. SANS-Untersuchungen einer Arbeitsgruppe von Eastoe [249] ergaben, daß in einer durch F7H7 (3 Gew.-%) gebildeten w/c-Mikroemulsion ( $W_0^{korr} = 33$ ;  $\Theta = 25\text{ °C}$ ;  $p = 500\text{ bar}$ ) sphärische Tensidaggregate mit einer moderaten Polydispersität und einem durchschnittlichen Radius von ca.  $25\text{ Å}$  vorlagen. Als Nachteil des Tensids F7H7 (siehe Abb. II.19) nennen Harrison [248] und Mitarbeiter die mangelnde Stabilität der Esterverbindung gegenüber Hydrolyse. Sie begründet sich durch den starken elektronenziehenden Effekt der Perfluoroalkylgruppe.

Eine vielversprechende Perspektive für die Entwicklung neuer Tenside zur Erzeugung mizellärer Lösungen und Mikroemulsionen in Kohlendioxid ist durch die  $\text{CO}_2$ -phile Materialklasse gegeben, von der kürzlich durch Sarbu, Styraneć und Beckman [250] einige Vertreter synthetisiert und untersucht wurden. Die Verbindungen sind weder fluoriert, noch beruhen sie auf einer Silicon-Basis. Es handelt sich um eine Reihe von Polyethercarbonat-Copolymeren, die eine gute Löslichkeit in Kohlendioxid bei moderaten Drücken trotz relativ hoher Molekulargewichte aufweisen. Ihre Herstellung gelingt durch eine Copolymerisation von einem Oxiran (Ethylenoxid, Propylenoxid, Cyclohexenoxid) mit Kohlendioxid in Gegenwart eines speziellen sterisch gehinderten Aluminium-Katalysators. Verglichen mit Perfluoropolyethern sind diese  $\text{CO}_2$ -philen Verbindungen wesentlich billiger. Abbildung II.20 zeigt als Beispiel eine Formel für ein aus Propylenoxid und Kohlendioxid gebildetes Polyethercarbonat-Copolymer.

Abbildung II.20: Formel für ein Polyethercarbonat-Copolymer, gebildet aus Propylenoxid und Kohlendioxid [250] (m, n: variabel).



Das Polyether-Gerüst der Substanzen ist hochgradig flexibel und geht nur schwache Wechselwirkungen mit seinesgleichen ein [251]. Durch die eingegliederten Carbonylfunktionen mit Lewis-Base-Eigenschaft wird der  $\text{CO}_2$ -phile Charakter der Verbindungen erhöht. Weil Kohlendioxid eine Lewis-Säure darstellt, können sich spezielle zusätzliche Wechselwirkungen ausbilden [252], was sich förderlich auf die Löslichkeit der Polyethercarbonate auswirkt. Für die Eigenschaften der Copolymere ist von großer Bedeutung, zu welchen Anteilen die beiden zugrundeliegenden Monomere (Oxiran und Kohlendioxid) eingegliedert sind. Häufig ist ein relativ kleiner Carbonatgehalt ausreichend, um eine optimale Löslichkeit der Verbindungen in komprimiertem Kohlendioxid zu erzielen. Es zeigte sich, daß sie sogar besser sein kann als die einer vergleichbaren Perfluoropolyether-Substanz. Ein Oxiran-Homopolymer wird dagegen nur relativ schlecht ins Lösungsmittel aufgenommen. Durch eine geeignete chemische Behandlung können die Polyethercarbonate zu Tensiden abgewandelt werden. Sarbu [250] und Mitarbeiter stellten zum Beispiel ein Copolymer aus Ethylenoxid und Kohlendioxid (57 Einheiten; 8 % Carbonat-Anteil) mit einer endständigen Carbonsäurefunktion her. Zu einer Kohlendioxid/Wasser-Mischung hinzugegeben, konnte dieses Surfactant eine Emulsion ausbilden ( $c_{\text{Tensid}} = 8,5\text{ mmol/L}$ ), die über mehrere Stunden hinweg stabil war. Möglicherweise werden durch weitere wissenschaftliche Forschungen schon bald Polyethercarbonat-Tenside entwickelt, die auch dazu in der Lage sind, beständige transparente Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid zu erzeugen. Die Vorteile von solchen Stoffen könnten in einer guten ökologischen und gesundheitlichen Verträglichkeit, verbunden mit einem relativ niedrigen Preis, liegen.

### II.4.5 Solubilisation von Biomolekülen

Proteine und Enzyme können durch reines komprimiertes Kohlendioxid nicht gelöst werden, da sie erstens an ihrer Oberfläche zahlreiche polare funktionelle Gruppen tragen und zweitens ein hohes Molekulargewicht besitzen. Bislang wurde erst eine Möglichkeit gefunden, nach der eine Aufnahme dieser Stoffe unter Vorliegen von Einphasigkeit in diesem Solvens erreichbar ist. Es handelt sich dabei um die indirekte Methode des Lösens innerhalb inverser Mizellen (siehe Punkt II.3.2.5). Durch Amphiphile, welche für das Lösungsmittel komprimiertes Kohlendioxid besonders gut geeignet sind (siehe Punkt II.4.4), erfolgt die Ausbildung der maskierenden Tensidaggregate. In ihrem Inneren enthalten sie mikroskopisch kleine Wassertröpfchen („water pools“), in welchen die Biomoleküle aufgenommen werden können. Wegen des CO<sub>2</sub>-philen Charakters der hydrophoben Ketten der speziellen verwendeten Tenside sind die inversen Mizellen mitsamt ihrem Inhalt mit polarer Natur in komprimiertem Kohlendioxid löslich [253].

Ein erster bahnbrechender Erfolg auf diesem Gebiet wurde von Johnston [195] und Mitarbeitern erzielt. Nachdem sie mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie den Nachweis erbrachten, daß durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactant inverse Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid erzeugt werden konnten, die „bulk water“ enthalten (siehe Punkt II.4.2), zeigten sie unter Anwendung der Fluoreszenzspektroskopie, daß es mit ähnlichen Tensidaggregaten auch möglich war, ein Biomolekül zu lösen. Es handelte sich dabei um Rinderblutserumalbumin (Bovine Serum Albumin – BSA), das ein mäßig großes Molekulargewicht von 67 000 Dalton hat und welches durch die Forscher zuvor mit dem sehr effizienten Fluoreszenzfarbstoff Acrylodan etikettiert worden war. Die Meßergebnisse ließen den Schluß zu, daß etwa 9 % des eingesetzten Proteins im vorliegenden w/c-System (PFPECOO<sup>-</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1,4 Gew.-%,  $M = 740 \text{ g/mol}$ ;  $W_0 = 9$ ; BSA: 6,7 µg/mL [207]) eine Solubilisation durch die gebildeten inversen Mizellen erfuhren, während der Rest davon ungelöst auf dem Boden der verwendeten Hochdruck-Sichtzelle verblieb. Die detektierte Fluoreszenz deutete auf eine wäßrige Umgebung des mit Acrylodan etikettierten Rinderblutserumalbumins hin, das ins komprimierte Kohlendioxid indirekt durch die wasserhaltigen Tensidaggregate aufgenommen worden war. Nach der Wiedergewinnung des Proteins aus der mizellären Lösung wurde es noch durch den entsprechenden BSA-Antikörper erkannt. Seine biologische Aktivität ging durch die vorangehende Behandlung also nicht verloren.

Irvin und John [254] gelang es, das Enzym Meerrettichperoxidase (Horseradish Peroxidase – HRP), welches ein Molekulargewicht von 25 000 Dalton besitzt, in inversen Mizellen in flüssigem Kohlendioxid bei Raumtemperatur und einem Druck von 61,4 bar zu lösen. Als Material zur Erzeugung der maskierenden Tensidaggregate verwendeten sie ein Fomblin<sup>®</sup> (siehe Punkt IV.1.3.4) der Firma Ausimont (Bollate, Italien). Es handelte sich dabei um ein Gemisch aus Perfluoropolyetherketten unterschiedlicher Länge, die jeweils monofunktionell mit einer Carbonsäuregruppe ausgestattet waren (mittleres Molekulargewicht: ~ 650 Dalton). Das Fomblin wurde zudem auch in der Ammoniumcarboxylat-Form verwendet. Der Wassergehalt der jeweiligen w/c-Systeme war mit einer TRIS-Pufferlösung ( $pH = 8,5$ ) auf einen Verhältniswert  $W_0$  von 10 eingestellt. Anhand einer Polymerisationsreaktion konnte die Aktivität des in die mizelläre Lösung aufgenommenen Enzyms nachgewiesen werden (siehe auch Punkt II.5.3.3).

Kane [255] und Mitarbeiter berichten darüber, daß sie erfolgreich darin waren, die Enzyme Cholesterin-Oxidase aus *Pseudomonas fluorescens* (1 µg auf 3,5 mL Zellvolumen) und Katalase aus *Aspergillus niger* (2 µg auf 3,5 mL Zellvolumen) gleichzeitig auf dem Wege der Maskierung durch inverse Mizellen in überkritischem Kohlendioxid zu lösen. Zur Ausbildung der Tensidaggregate verwendeten die Forscher das Produkt Fomblin Y<sup>®</sup> der Firma Ausimont, das sie zur Erzeugung von Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactantmolekülen

zuvor mit einer wäßrigen Ammoniaklösung behandelt hatten. Die Solubilisierung der Enzyme war unter verschiedenen Arbeitsbedingungen möglich. Bei einer Temperatur von 35 °C wurde der Druck zwischen 100 bar und 260 bar variiert. Des Weiteren wurden mit verschiedenen Pufferlösungen (Phosphat, Citrat, Acetat, MES, HEPES, TRIS; vorzugsweise:  $pH = 7$ ,  $c_{\text{Puffer}} = 1,0 \text{ mol/L}$ ) Wassergehalte  $W_0$  von bis zu 20 für das w/c-System (PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1,4 Gew.-%) eingestellt. Die gelöste Cholesterin-Oxidase bleibt in den inversen Mizellen für mehrere Stunden aktiv, wie die Forscher durch die Beobachtung einer bestimmten Oxidationsreaktion beweisen konnten (siehe auch Punkt II.5.3.3).

Holmes [256] und Mitarbeitern gelang es, zwei weitere Enzyme getrennt voneinander mit Hilfe von inversen Mizellen, die durch das Surfactant di-HCF<sub>4</sub> ausgebildet wurden ( $c_{\text{Tensid}} = 30 \text{ mmol/L}$ ), in flüssigem Kohlendioxid ( $\Theta = 20 \text{ °C}$ ;  $p = 450 \text{ bar}$ ) in Lösung zu bringen. Bei den Biomolekülen handelte es sich um eine Lipase aus *Chromobacterium viscosum* (z. B. 12,96 µg auf 12 mL Zellvolumen) und eine Lipooxygenase aus *Sojabohnen* (z. B. 6,48 µg auf 12 mL Zellvolumen). Die Enzyme sind durch Molekulargewichte von 33 000 Dalton bzw. 108 000 Dalton charakterisiert. In beiden Fällen war der Wassergehalt der inversen Mizellen durch das Vorlegen einer entsprechenden Menge einer MES-Pufferlösung ( $c_{\text{Puffer}} = 0,1 \text{ mol/L}$ ) auf einen Verhältniswert  $W_0$  von 10 gebracht worden. Der pH-Wert der mikroskopisch kleinen Wassertropfchen, die im Kontakt mit der komprimierten Kohlendioxid-Phase stehen, läßt sich unter diesen Gegebenheiten auf  $\sim 5$  abschätzen. Sowohl die Lipase als auch die Lipooxygenase können unter diesen Gesamtbedingungen eine Aktivität aufweisen, wenn ein geeignetes Substrat zur Verfügung steht. Anhand einer Hydrolyse- bzw. einer Peroxidationsreaktion wurde dies nachgewiesen (siehe auch Punkt II.5.3.3).

Eine größere Anzahl von Tensiden, die erfolgreich dazu benutzt werden können, um eine Solubilisierung von Proteinen und Enzymen in komprimiertem Kohlendioxid durch Aufnahme in inverse Mizellen zu erreichen, stellten Beckman [224] und Mitarbeiter in einer Patentschrift zusammen. Die aufgeführten Amphiphile setzen sich jeweils aus (zumindest) einer hydrophoben Kette mit CO<sub>2</sub>-philen Eigenschaften und (wenigstens) einer CO<sub>2</sub>-phoben Kopfgruppe zusammen. Dabei können die verwendbaren Molekülfunktionen unterschiedlichen Typs in vielfältiger Weise miteinander kombiniert werden. Bei den CO<sub>2</sub>-philen Ketten handelt es sich im wesentlichen um Perfluoropolyether-, Perfluoroalkyl- oder Siloxangruppen (siehe die Abbn. II.12, II.14 und II.15). Die CO<sub>2</sub>-phoben Kopfgruppen sind so auszuwählen, daß sie entweder in günstiger Weise mit Wasser wechselwirken, welches das Biomolekül löst, oder daß sie sich direkt an die proteinartige Substanz assoziieren. Ein ausgesuchter hydrophiler Tensidanteil kann nichtionisch (z. B.: Ethylenoxid-Polymer, Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymer, Aminoxid, Alkanolamid, Monoglycerid, Zucker wie Glucose oder Saccharose, Polysaccharid, Peptid, Sorbitan-Derivat), anionisch (z. B.: Sulfat-, Sulfonat-, Sulfosuccinat-, Phosphat-, Carboxylatgruppe), kationisch (z. B.: quartäre Ammoniumgruppe) oder auch zwitterionisch (z. B.: Betain) sein. Bei Wahl einer proteinassoziiierenden CO<sub>2</sub>-phoben Kopfgruppe kann zum Beispiel auf Substrate, Inhibitoren oder Coenzyme (z. B.: Biotin) zurückgegriffen werden, wenn es um die Solubilisierung von Enzymen geht. Wegen der hier vorliegenden biologischen Spezifität der Wechselwirkungen sind damit auch selektive Extraktionen möglich. Als proteinassoziiierende CO<sub>2</sub>-phobe Kopfgruppen können außerdem auch bestimmte Metallchelate (z. B. Kupfer-Dithiocarbamate) verwendet werden, welche mit Bestandteilen des Biomaterials (z. B. Histidin-Gruppen) Komplexbildungen eingehen. Weitere Möglichkeiten, spezielle Affinitäten auszunützen, bestehen, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen sei. Mit den in ihrer Patentschrift beschriebenen Amphiphilen konnten Beckman [224] und Mitarbeiter jeweils eine Solubilisierung des Enzyms Subtilisin Carlsberg (Molekulargewicht: 27 000 Dalton) in komprimiertem Kohlendioxid ( $18 \text{ °C} \leq \Theta \leq 23 \text{ °C}$ ;  $112 \text{ bar} \leq p \leq 150 \text{ bar}$ ) bewirken. Auch Tensidgemische wendeten sie erfolgreich an. Bei allen Versuchen, die auch

unter variierenden Bedingungen erfolgten, wurde nach der Wiedergewinnung des Enzyms die verbliebene Aktivität gemessen. Es stellte sich heraus, daß teilweise nur mehr sehr wenig davon festgestellt werden konnte. Im besten Fall betrug der Aktivitätsverlust jedoch bloß 5,3 %.

Für die Solubilisation von Proteinen und Enzymen sind neben dem Druck und der Temperatur, den Mengen an eingesetztem Tensid und Wasser und neben der Art des benützten Surfactants weitere Faktoren von großer Bedeutung [257, 258]. Zum einen beeinflußt die Ionenstärke der verwendeten Pufferlösung die Größe der sich bildenden Tensidaggregate und die Löslichkeit der Biomoleküle in der Wassertröpfchenphase innerhalb der inversen Mizellen. Zum anderen spielt auch der pH-Wert eine große Rolle. Wegen des Kontakts mit unter Druck stehendem Kohlendioxid wird sich dieser trotz der Verwendung von Puffersubstanzen stets im sauren Bereich befinden (siehe Punkt II.5.3.4.3). Die Höhe des pH-Werts hat einen entscheidenden Einfluß darauf, welche Nettoladung die proteinartige Substanz trägt. Bei Verwendung von Tensiden mit ionischen Kopfgruppen ist dies wiederum von Bedeutung für die Stabilität und die Beschaffenheit der maskierenden Tensidaggregate. Des weiteren spielt auch das Molekulargewicht des Biomoleküls eine große Rolle. Je größer dieses ist, desto schwieriger ist es, eine Solubilisation zu erreichen. Die Gegenwart einer proteinartigen Substanz kann aber auch förderlich für die Bildung eines inversen w/c-Systems sein. Dies zeigte eine Untersuchung von Ghenciu [258] und Mitarbeitern zur Solubilisation von Subtilisin Carlsberg in komprimiertem Kohlendioxid unter Verwendung von Fluoroether-Tensiden.

#### II.4.6 Anwendungen mizellärer Systeme

Die Entwicklung von Tensiden, welche in komprimiertem Kohlendioxid löslich sind und inverse Mizellen darin ausbilden können, macht verschiedene Anwendungen [210, 259] dieses umweltfreundlichen Lösungsmittels mit vielen vorteilhaften physikalischen Eigenschaften möglich, welche auch polare und ionische Substanzen miteinbeziehen. Manche Verfahren haben schon eine größere Bedeutung erlangt, während sich andere noch in der Phase der anfänglichen Erforschung befinden.

Besonders erfolgreich ist ein Textilreinigungsverfahren, welches komprimiertes Kohlendioxid mit einem Zusatz geeigneter Detergentien als Waschmedium benützt. Das Aufnehmen von Schmutzstoffen aus verunreinigten Geweben geht dabei in entgegengesetzter Art und Weise zum normalen Waschen in Wasser mit einem Waschmittel vor sich. Polare Verunreinigungen werden im Inneren von inversen Mizellen gelöst und nicht im Hauptlösungsmittel. Schmutzstoffe unpolarer Natur werden vornehmlich durch die kontinuierliche Kohlendioxid-Phase und weniger durch den Einschluß in ein Tensidaggregat gelöst. Diese Textilsäubermethode auf der Basis des ungefährlichen Kohlendioxids ist in der Lage, das herkömmliche Trockenreinigungsverfahren in der chemischen Reinigung, welches auf der Stufe der Grundbehandlung umweltbedenkliche und gesundheitsschädliche organische Lösungsmittel wie Trichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan oder Perchlorethylen benützt [77], zu ersetzen. Nach der Durchführung des Waschprozesses können sowohl das Kohlendioxid als auch das Detergens auf unproblematische Weise (Druckentspannung und Tensidaufreinigung) für eine neuerliche Verwendung wiedergewonnen werden. Das Verfahren hat eine urheberrechtlich geschützte Erfindung von Jureller [260] und Mitarbeitern zur Grundlage. In ihrer Patentschrift führen die Forscher einige Beispiele von vorgenommenen Trockenreinigungsprozeduren in überkritischem Kohlendioxid ( $275 \text{ bar} \leq p \leq 414 \text{ bar}$ ;  $40^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 45^\circ\text{C}$ ) auf. Dabei wird dargestellt, daß unter Verwendung von fluorierten Tensiden oder Amphiphilen auf Silikon-Basis textile Gewebe wie Baumwolle, Wolle, Polyester, Seide und Reyon, welche zuvor mit Flecken hydrophober (öliger Schmutz, Talg), hydrophiler (Traubensaft, Kaffee, Tee) und gemischter (Lippenstift, rotes Kerzenwachs) Natur verunreinigt worden waren, mit guten Erfol-



gen gesäubert werden konnten. Bei einer Benützung von reinem Kohlendioxid als Lösungsmittel konnten dagegen nur Verschmutzungen unpolaren Charakters gut beseitigt werden. Das umweltfreundliche Trockenreinigungsverfahren, welches geeignete Detergentien zum Zwecke der Solubilisierung von polaren Substanzen anwendet, hat auch bereits eine Kommerzialisierung erfahren. Durch die Firma Micell Technologies<sup>8</sup> (Raleigh, North Carolina, USA) wurde vor kurzem ein entsprechender Prozeß mit der Bezeichnung „Micare<sup>®</sup>“ auf den Markt gebracht [170]. Die von ihr verkauften „MICO<sub>2</sub>“-Textilreinigungsgeräte arbeiten mit flüssigem Kohlendioxid bei einem Druck von 55 bar. Auch die Firmen Uhde Hochdrucktechnik GmbH<sup>9</sup> (Hagen) und Bio-Ingenieurtechnik GmbH (Engelsdorf) beschäftigen sich mit dem Bau von Kohlendioxid-Waschmaschinen.

Bedeutung hat auch ein Teilereinigungsverfahren erlangt, welches eine Patentschrift von DeSimone [261] und Mitarbeitern zur Grundlage hat. Metallische und gläserne Gegenstände, Keramiken sowie synthetische und natürliche organische Polymere, welche zum Beispiel durch Öle, Fette, Schmiermittel, Fingerabdrücke, Kosmetika oder Staub und Umweltschmutz verunreinigt sind, können damit unter Verwendung von komprimiertem Kohlendioxid als Prozeßmedium gesäubert werden. Durch einen geeigneten Tensidzusatz wird eine deutlich verbesserte Aufnahmefähigkeit des Lösungsmittels für polare Substanzen bewirkt. Nach der Durchführung des Säuberungsprozesses können sowohl das Kohlendioxid als auch das eingesetzte Detergens relativ leicht (Druckentspannung und Tensidaufreinigung) für die weitere Verwendung zurückerhalten werden. Speziell für Metallteile wurde durch die Firma Micell Technologies ein entsprechendes Reinigungsverfahren kommerzialisiert. Es handelt sich dabei um ein System mit der Bezeichnung „Miclean<sup>®</sup>“, welches komprimiertes Kohlendioxid und einen geeigneten Tensidzusatz dazu benützt, um zum Beispiel stählerne Gegenstände wirkungsvoll von Verschmutzungen wie Ölen oder Fetten zu befreien. Gegenüber herkömmlichen Reinigungsmethoden für Metallteile hat dieses Verfahren bei gleichem Leistungsvermögen mehrere Vorteile. Dazu gehört, daß keine umweltbedenklichen Lösungsmittel wie Chlorfluorkohlenstoffe verwendet werden und daß keine langen Trocknungszeiten nach dem Säuberungsschritt notwendig sind.

Tenside, welche dazu in der Lage sind, in komprimiertem Kohlendioxid inverse Mizellen auszubilden, eröffnen für dieses Lösungsmittel die weitere Anwendungsmöglichkeit, daß auch Extraktionen polarer und ionischer Substanzen aus den verschiedensten Materialien heraus durchgeführt werden können. Selbst große Biomoleküle sind auf diese Art und Weise lösbar (siehe Punkt II.4.5). Zur Gewinnung von Proteinen durch komprimiertes Kohlendioxid als Extraktionslösungsmittel, dem ein geeignetes Tensid zugesetzt ist, werden bereits erste Anlagen im Versuchsmaßstab betrieben [262]. Einiges spricht dafür, daß durch eine günstige Wahl der Kopfgruppe des eingesetzten Amphiphils auch selektive Extraktionen solcher Biomoleküle möglich sind. Der CO<sub>2</sub>-phobe Anteil des Surfactant ist hierfür so auszusuchen, daß er eine spezifische Assoziation mit dem zu gewinnenden Makromolekül eingeht. Beckman [224] und Mitarbeiter konnten zum Beispiel nach diesem Prinzip das tetramere Glykoprotein Avidin, welches vier hochaffine Bindungsstellen für Biotin (Coenzym R) besitzt [77], in ein w/c-System hinein extrahieren. Sie verwendeten dazu ein Fluoroether-Tensid mit einer Biotin-Kopfgruppe. Um rentable selektive Extraktionen von Proteinen und Enzymen zu verwirklichen, sind noch weitere Forschungsarbeiten notwendig.

Weitere Anwendungen von mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid stehen im Zusammenhang mit darin stattfindenden Reaktionen. Hierauf wird an anderen Stellen (siehe die Punkte II.5.2 und II.5.3.3) noch eingegangen.

---

<sup>8</sup> <http://www.micell.com>

<sup>9</sup> <http://www.uhde-uh.com>

## II.5 Komprimiertes Kohlendioxid als Reaktionsmedium

Die vielen besonderen Vorzüge (siehe Punkt II.2.1), welche Kohlendioxid als chemische Substanz mit sich bringt, machen diesen Stoff auch als Lösungsmittel für Reaktionen [56, 145, 263] interessant. Von besonderer Bedeutung sind dabei der umweltneutrale Charakter und die Ungiftigkeit der Verbindung. Im Sinne des Schutzes und der Erhaltung von Natur und Gesundheit muß es ein Bestreben verantwortungsvoller Chemiker sein, ökologisch bedenkliche und giftige Lösungsmittel möglichst durch ungefährliche zu ersetzen. Dies gilt um so mehr, je größer der Maßstab ist, mit dem ein Prozeß durchgeführt wird. Die leichte Beeinflußbarkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Lösungsmittels überkritisches Kohlendioxid (siehe Punkt II.1.2) macht einen weiteren Grund aus, weswegen dieses Solvens als Reaktionsmedium interessant ist.

Auch die Errichtung der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur erfolgte mit einem Hauptziel deswegen, um Reaktionen in komprimiertem Kohlendioxid durchführen zu können, wenn auch Erforschungs- und nicht Synthesezwecke die vornehmlichen Beweggründe dafür waren. Als Untersuchungsmethode wurde zunächst die Absorptionsspektroskopie gewählt. Im Folgenden sei auf Reaktionen eingegangen, die bisher bereits erfolgreich in komprimiertem Kohlendioxid durchgeführt wurden. Des weiteren werden die vielschichtigen Einflüsse diskutiert, welche auf die Aktivität von Enzymen einwirken, die mittels inverser Mizellen gelöst sind. Enzymatisch katalysierte Reaktionen in mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid sind bislang erst sehr wenig untersucht und stellen deswegen ein besonderes Forschungsinteresse dar.

### II.5.1 Reaktionen bei Abwesenheit von Tensiden und Enzymen

Es sind nicht nur Reaktionen in mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid, die mit der errichteten und in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur untersucht werden können. Die Anlage eignet sich in gleicher Weise auch dafür, UV/VIS-spektrophotometrisch beobachtbare chemische Umsetzungen zu erforschen, bei denen Tenside keine Rolle spielen.

Komprimiertes Kohlendioxid kann als Medium für viele verschiedene Typen von Reaktionen dienen. Ein detaillierter Überblick darüber kann hier nicht gegeben werden, da dies den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen würde. Es sei vielmehr auf die einschlägige Literatur [56, 145, 263] verwiesen. Im Folgenden werden nur einige wenige Arten von Reaktionen herausgegriffen und kurz skizziert. Untersuchungen, bei denen die UV/VIS-Spektroskopie zum Einsatz kam, werden dabei hervorgehoben.

Diels-Alder-Reaktionen verlaufen in einem Schritt nach einem konzertierten Mechanismus. Da sich der jeweils passierte Übergangszustand in seiner Dipolarität nur wenig vom Ausgangszustand unterscheidet, werden die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser  $[4 + 2]$  Cycloadditionen durch Variationen des Lösungsmittels nur wenig beeinflusst [111, 264]. Somit können Diels-Alder-Reaktionen häufig auch in unpolaren Solventien effektiv durchgeführt werden. Die Verwendung des Lösungsmittels komprimiertes Kohlendioxid ist dadurch mit eingeschlossen. Eine ganze Reihe verschiedener Diels-Alder-Reaktionen [215, 265-272] wurden bereits erfolgreich in diesem Solvens durchgeführt und mit verschiedenen Experimentiermethoden erforscht. Unter Anwendung der UV/VIS-Spektroskopie wurden von Isaacs und Keating [269] kinetische Untersuchungen ( $\lambda = 320 \text{ nm}$ ) bezüglich der  $[4 + 2]$  Cycloadditionsreaktion zwischen p-Benzochinon und Cyclopentadien in flüssigem und überkritischem Kohlendioxid ( $60 \text{ bar} \leq p \leq 240 \text{ bar}$ ;  $25 \text{ °C} \leq \Theta \leq 40 \text{ °C}$ ) vorgenommen. Eine Auftragung der verschiedenen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die jeweils vorherrschende

herrschende Temperatur bei konstanter Dichte wies bei der kritischen Temperatur keine Diskontinuität auf.

Auch Polymerisationen in homogener Lösung können in komprimiertem Kohlendioxid durchgeführt werden. Sehr häufig erfolgen solche Umsetzungen nach einem radikalischen Mechanismus (z. B.: [273-275]). Da die Geschwindigkeit von Radikalreaktionen nämlich für gewöhnlich unabhängig von der Art des Lösungsmittels ist [264], können sie auch gut in einem unpolaren Solvens stattfinden. Der entscheidende Anstoß auf dem Gebiet der Erforschung und Anwendung von radikalischen Polymerisationen in komprimiertem Kohlendioxid wurde durch eine Veröffentlichung von DeSimone [273] und Mitarbeitern gegeben. In ihrem Artikel berichten die Wissenschaftler über die Homopolymerisation von 1,1-Dihydroperfluorooctylacrylat in überkritischer homogener Phase ( $p = 207 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 59,4^\circ\text{C}$ ) zu einem löslichen Fluoropolymer mit Benützung von Azoisobutyronitril (AIBN) als Radikalstarter. Bislang waren für diese Synthese nur umweltbedenkliche Chlorfluorkohlenstoffe als Lösungsmittel benützt worden. Unter Anwendung der UV/VIS-Spektroskopie untersuchten die Forscher auch die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von AIBN ( $\lambda = 347 \text{ nm}$ ) [273, 274]. Dabei ergab sich, daß sie bei einer Temperatur von  $59,4^\circ\text{C}$  in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 207 \text{ bar}$ ) ca. 2,5mal langsamer ist als in Benzol ( $p = 1 \text{ bar}$ ). Eine ebenfalls durchgeführte absorptionsspektrophotometrische Bestimmung ( $\lambda = 762 \text{ nm}$ ) der Initiatoreffizienz von AIBN unter Verwendung von Galvinoxyl als Radikalfänger bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen führte jedoch zu dem Resultat, daß diese Größe in überkritischem Kohlendioxid einen etwa 1,5mal höheren Wert hat als in Benzol. Zurückgeführt werden kann dies auf die geringe Viskosität des  $\text{CO}_2$ -Mediums und auf einen dort fehlenden Lösungsmittelkäfig [264], welcher die Rekombination von neu entstandenen Radikalpaaren fördert. Polymerisationsreaktionen in komprimiertem Kohlendioxid sind auch auf katalytischem Wege möglich. Hori [276] und Mitarbeiter berichten zum Beispiel darüber, daß sie Phenylacetylen in homogener Phase ( $94 \text{ bar} \leq p \leq 195 \text{ bar}$ ;  $26^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 43^\circ\text{C}$ ) unter Verwendung eines Rhodium-Katalysators, dessen Löslichkeit durch die Verwendung eines Liganden mit langen Fluoroalkylketten verbessert wurde (siehe unten), polymerisierten.

Des weiteren seien noch verschiedene photoinduzierte Reaktionen erwähnt, die in komprimiertem Kohlendioxid durchgeführt wurden. Durch Bunker [277] und Mitarbeiter wurde zum Beispiel die Photodimerisierung von Anthracen absorptionsspektrophotometrisch untersucht ( $\Theta = 35^\circ\text{C}$ ;  $p \approx 215 \text{ bar}$ ). Während einer Bestrahlung mit dem in geeigneter Weise gefilterten Licht einer 450 W-Xenonlampe wurden mehrere UV/VIS-Spektren zu verschiedenen bekannten Zeiten aufgenommen. Anhand der Abnahme der Extinktion bei einer Wellenlänge  $\lambda$  von 320 nm konnte die Verringerung der Konzentration an Monomermolekülen beobachtet werden. Weitere Forscher führten verschiedene Laserblitzlichtphotolysen mit UV/VIS-Detektion in komprimiertem Kohlendioxid durch. Es wurden dabei die Wasserstoffatomentziehung aus Isopropanol und 1,4-Cyclohexadien durch Triplett-Benzophenon [278], die Triplett-Triplett-Annihilierungsreaktion von Benzophenon [73], Ligandenreaktionen von Metallcarbonylverbindungen [279, 280] und Triplett-Triplett-Energieübertragungen zwischen Benzophenon und Naphthalin sowie zwischen Anthracen und Azulen [281] untersucht.

Sehr oft werden Reaktionen in komprimiertem Kohlendioxid unter Anwendung von Katalysatoren durchgeführt. Dabei können die stattfindenden Prozesse heterogen (z. B.: [282-284]) oder homogen (z. B.: [178, 276, 285-294]) katalysiert ablaufen.

In heterogenen Katalysereaktionen werden häufig Edelmetalle in elementarer oder komplexierter Form als Reaktionsbeschleuniger angewendet. Ein großer Vorteil bei Prozessen dieser Art ist, daß der Katalysator anschließend meist leicht vom Reaktionsprodukt abgetrennt und später wiederverwendet werden kann. Zur Untersuchung von heterogen katalysierten chemischen Umsetzungen in komprimiertem Kohlendioxid wurden bereits die verschiedensten

Methoden angewandt, und auch die UV/VIS-Spektroskopie kam zum Einsatz. Eine Hydrierung von mit Fluoroether-Substituenten löslich gemachtem Anthrachinon wurde zum Beispiel in flüssigem Kohlendioxid unter Verwendung eines Palladium-Katalysators durchgeführt [56]. Dabei erfolgte gleichzeitig eine absorptionsspektrophotometrische Beobachtung der Reaktion.

Homogene Katalysereaktionen werden unter Anwendung von katalytisch aktiven chemischen Stoffen durchgeführt, die in komprimiertem Kohlendioxid genügend löslich sind. Beispiele hierfür sind Substanzen wie  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  [178, 287] und Phosphin-Komplexe von Ruthenium [288, 289] und Rhodium [290]. Katalysierend wirkende Koordinationsverbindungen, welche nicht in ausreichendem Maße vom Solvens aufgenommen werden, können häufig durch die Einführung von  $\text{CO}_2$ -philen Löslichkeitsvermittlern in die Liganden solubel gemacht werden [145, 286]. Geeignete Gruppen hierfür sind unter anderem Fluoroalkylreste [276, 292-294]. Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie konnte zum Beispiel die verbesserte Löslichkeit von fluoroalkylsubstituierten Arylphosphankomplexen von Rhodium im Vergleich zu unsubstituierten nachgewiesen und quantifiziert werden [292]. Um die katalytische Aktivität von löslich gemachten Komplexverbindungen nicht nachteilig zu beeinflussen, werden oft Ketten verwendet, in denen die ersten beiden Kohlenstoffatome nicht fluoriert sind [286]. Der starke elektronenziehende Effekt der Fluoralkylgruppen wird dadurch auf ein unschädliches Maß abgemildert. Katalysatorverbindungen, welche homogen anwendbar sind, zeichnen sich oft durch eine hohe Enantioselektivität aus [285, 291, 293, 294].

Nicht selten werden Reaktionen in komprimiertem Kohlendioxid auch enzymatisch katalysiert durchgeführt. Auf chemische Umsetzungen dieser Art wird später eingegangen (siehe Punkt II.5.3).

## II.5.2 Nichtenzymatische Reaktionen in mizellären Systemen

Mizelläre Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid stellen ein mikroheterogenes Lösemedium sowohl für unpolare als auch für polare Substanzen dar. Während die einen Stoffe eine Aufnahme durch die kontinuierliche Phase ( $\text{CO}_2$ ) erfahren, werden die anderen im Inneren der vorliegenden inversen Mizellen, in der dispergierten Phase ( $\text{H}_2\text{O}$ ), gelöst. Zusätzlich zu ihrer Funktion als Lösungsmittel können mizelläre Systeme auch als Medium für chemische Umsetzungen dienen. Wenn beide Reaktionspartner dabei im Inneren der inversen Mizellen vorliegen, dann werden die betreffenden Tensidaggregate häufig als „Nanoreaktoren“ bezeichnet [296]. Reaktionen können jedoch auch in der kontinuierlichen Phase oder an der durch die Amphiphile gebildeten Grenzfläche stattfinden. Durch den zuletzt erwähnten Fall werden auch chemische Umsetzungen zwischen polaren und unpolaren Substanzen ermöglicht, welche sich nicht gleichzeitig in einem einfachen Solvens lösen lassen. Die enorme Größe<sup>10</sup> der Grenzfläche zwischen kontinuierlicher und dispergierter Phase in Mikroemulsionen wirkt sich dabei förderlich auf die Geschwindigkeit aus, mit der solche Reaktionen ablaufen [296, 297]. Gegenüber vergleichbaren mizellären Systemen in organischen Solventien besteht der Vorteil, daß nach Ablauf der jeweiligen chemischen Umsetzung eine Phasentrennung und eine Produktseparation leicht durch eine Druckmanipulation erzielt werden können. Im gleichen Zuge ist es auch auf einfache Weise möglich, das Kohlendioxid, welches Hauptbestandteil des Lösemediums ist, zurückzugewinnen. Im Gegensatz zu vielen organischen Solventien ist dieses obendrein umweltneutral und ungiftig.

Mizelläre Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid wurden bereits mehrfach als Medium für anorganische und organische Reaktionen benutzt. Im Folgenden

<sup>10</sup> In w/o-Mikroemulsionen bis zu  $10^5 \text{ m}^2$  pro Liter des mizellären Systems [296].

seien einige Beispiele aufgeführt. Auf manche spezielle Besonderheit bei diesen chemischen Umsetzungen soll dabei eingegangen werden, um einen Einblick in die Vielfalt der Einflüsse, welche auf chemische Reaktionen in solchen Systemen bestehen, zu geben. Weil die errichtete Apparatur, welche in der vorliegenden Arbeit beschrieben wird, die Absorptionsspektrophotometrie als Untersuchungsmethode verwendet, werden bevorzugt solche Experimente erwähnt, bei denen die UV/VIS-Spektroskopie zum Einsatz kam. Auf enzymatische Reaktionen in mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid wird erst später eingegangen (siehe Punkt II.5.3.3).

Anorganische Reaktionen in mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid wurden zuerst von Clarke [196] und Mitarbeitern durchgeführt. Dabei wurden jeweils in der dispergierten wäßrigen Phase gelöste Salze mit gasförmigen Reaktionspartnern, welche sich hervorragend mit dem verwendeten kontinuierlichen Medium mischen, umgesetzt. Im einen Fall brachten die Forscher mit Hilfe eines Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensids ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 1,4 Gew.-%,  $M = 740 \text{ g/mol}$ ) eine schwefelsaure Kaliumdichromat-Lösung in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 143 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 32^\circ\text{C}$ ) in Lösung. Das entstandene optisch klare mizelläre System wies bei einer Wellenlänge von 380 nm eine starke Absorption auf, welche Dichromat-Ionen zuzuordnen ist. Auf eine Zugabe von  $\text{SO}_2$ -Gas hin verschwand diese charakteristische Bande im Laufe der Zeit, und es bildeten sich zwei schwächere bei 430 nm und 600 nm aus. Infolge einer Reduktion durch Schwefeldioxid war es zur Entstehung von Chrom(III)-Ionen aus den Dichromat-Ionen gekommen. Im anderen Fall brachten Clarke [196] und Mitarbeiter eine wäßrige Natriumnitroprussid-Lösung in einem mizellären System, ebenfalls gebildet durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensid ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 1,4 Gew.-%,  $M = 740 \text{ g/mol}$ ), in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 164 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 32^\circ\text{C}$ ) in Lösung. Infolge einer Zugabe von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas zum optisch klaren Medium kam es zu einer Reaktion, bei der sich das Nitroprussid zersetzte.

Von verschiedenen Forschern wurden mizelläre Systeme in komprimiertem Kohlendioxid auch zur Synthese von Nanopartikeln verwendet. Holmes [295] und Mitarbeiter stellten solche feinsten Teilchen aus Cadmiumsulfid her. Dazu erzeugten sie zunächst mizelläre Lösungen mit einem bestimmten Gehalt an Wasser in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 345 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 45^\circ\text{C}$ ), welche durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactant ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 3 Gew.-%,  $M = 672 \text{ g/mol}$ ) stabilisiert wurden und die eine genau bekannte Menge an Cadmiumnitrat enthielten. Danach wurde mittels einer Hochdruckpumpe, eines Injektionsventils und einer geeigneten Probenschleife eine wäßrige Natriumsulfid-Lösung zudosiert ( $n_{\text{Cd}(\text{NO}_3)_2} / n_{\text{Na}_2\text{S}} = 1$ ). Als Folge davon bildeten sich sofort gelbe Cadmiumsulfid-Nanopartikel in der jeweiligen mizellären Lösung ( $5 \leq W_0 \leq 10$ ). Durch eine Auswertung angefertigter UV/VIS-Spektren konnte auf deren Größe geschlossen werden. Es stellte sich heraus, daß sich stets relativ monodisperse Nanokristalle gebildet hatten, deren Durchmesser in etwa mit dem der winzig kleinen Wassertröpfchen in den inversen Mizellen übereinstimmten. Nach der Zugabe von Natriumsulfid schritt das Partikelwachstum demnach so lange fort, bis das Innere der Tensidaggregate weitgehend ausgefüllt war, und kam dann zum Stillstand. Die Größe der sich in diesem Verfahren bildenden Cadmiumsulfid-Nanopartikel läßt sich folglich über den Wassergehalt  $W_0$  der mizellären Lösung, der bestimmend ist für die Größe der Wasserkernradien, kontrollieren. Weitere Untersuchungen zur Synthese von feinsten Cadmiumsulfid-Teilchen in komprimiertem Kohlendioxid unter Verwendung von Tensidaggregaten führten Irvin und John [254] durch. Metallische Silber-Nanopartikel wurden von Ji [199] und Mitarbeitern in optisch klaren mizellären Lösungen ( $W_0^{\text{kor}} = 12$ ) unter Bedingungen im flüssigen ( $p = 300 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 25^\circ\text{C}$ ) und überkritischen ( $p = 367 \text{ bar}$ ;

$\Theta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) Bereich hergestellt. Als Tensid verwendeten die Forscher Natriumbis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (AOT), dessen Wirksamkeit hinsichtlich der Ausbildung inverser Mizellen durch ein Perfluoropolyetherphosphat (PFPE- $\text{PO}_4$ )-Cosurfactant unterstützt wurde (AOT: 12,8 mM; PFPE- $\text{PO}_4$ : 25,3 mM). Die Erzeugung der Silber-Nanopartikel erfolgte dadurch, daß zu den mizellären Lösungen, die Silbernitrat enthielten, ein Reduktionsmittel ( $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ ) in geeigneter Menge hinzuinjiziert wurde. Nach Ablauf einer Zeit von höchstens 3 Minuten ab dem Zeitpunkt der Zugabe waren die Reaktionen weitestgehend abgeschlossen. Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie konnte die Bildung der Silber-Nanopartikel, welche bei 400 nm durch eine Absorptionsbande charakterisiert sind, in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet werden. Durch entsprechende Auswertungen der Spektren waren auch Rückschlüsse auf die Größe der gebildeten Partikel möglich. Die so erhaltenen Ergebnisse konnten durch Untersuchungen mit einem Transmissionselektronenmikroskop bestätigt werden. In diesem Fall der Erzeugung von feinsten Teilchen ergab sich ein relativ hoher Grad an Polydispersität. Silberhalogenid-Nanopartikel ( $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgCl}$ ) wurden von Ohde [200] und Mitarbeitern in komprimiertem Kohlendioxid hergestellt. Zunächst lösten die Forscher hierzu Silbernitrat und Natriumhalogenid ( $\text{NaI}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaCl}$ ) in zwei anfangs voneinander getrennt vorliegenden mizellären Lösungen (AOT: 12,8 mM; PFPE- $\text{PO}_4$ : 25,3 mM;  $W_0^{\text{kor}} = 12$ ), welche der in diesem Text zuletzt beschriebenen sehr ähnlich waren. Eine davon stand unter einem Druck von 80 bar, die andere war mit 200 bar druckbeaufschlagt. Durch Öffnen eines Ventils wurde dann eine Vermischung der beiden mizellären Lösungen eingeleitet. Im Folgenden ermöglichten Kollisionen der Tensidaggregate einen intermizellären Stoffaustausch und anschließend die Bildung von Silberhalogenid. Das Entstehen der Nanopartikel von  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgCl}$  wurde bei den Wellenlängen 426 nm, 325 nm bzw. 300 nm in Abhängigkeit von der Zeit UV/VIS-spektrophotometrisch mitverfolgt. Die gemachten Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß der intermizelläre Stoffaustausch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des betreffenden Partikelbildungsprozesses ist.

Organische Reaktionen in mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid führten als Erste Jacobson [296] und Mitarbeiter erfolgreich aus. Sie untersuchten eine nukleophile Substitutionsreaktion und zwei verschiedene Hydrolysereaktionen.

Bei der nukleophilen Substitutionsreaktion handelte es sich um die chemische Umsetzung von Benzylchlorid mit Kaliumbromid zu den Produkten Benzylbromid und Kaliumchlorid in optisch klaren mizellären Lösungen ( $4,6 \leq W_0^{\text{kor}} \leq 9,7$ ) in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 276\text{ bar}$ ;  $45\text{ }^{\circ}\text{C} \leq \Theta \leq 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), welche durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensid (PFPECOO $\text{NH}_4^+$ : 1,4 Gew.-% und 3 Gew.-%,  $M = 740\text{ g/mol}$ ) gebildet worden waren. Das hydrophobe Substrat Benzylchlorid war nur in der kontinuierlichen Phase löslich, während das hydrophile Kaliumbromid durch die dispergierte Phase aufgenommen wurde. Es zeigte sich, daß die prozentualen Reaktionsausbeuten innerhalb eines bestimmten Zeitraumes mit zunehmender Konzentration an Benzylchlorid und steigender Temperatur größer wurden. Auf eine Absenkung des Wassergehaltes hin kam es dagegen zu einer Verringerung an gebildetem Produkt. Der begrenzende Faktor bei der Synthese von Benzylbromid in den mizellären Lösungen (Ausbeute  $\leq 30\text{ }\%$ ) war die relativ geringe Menge an Kaliumbromid, die in den wasserarmen Systemen aufgenommen werden konnte. Weil kein als Nebenprodukt gebildetes Benzylhydroxid festgestellt werden konnte, kann gefolgert werden, daß die Reaktion in einer nichtwässrigen Umgebung, und zwar an der mizellären Grenzfläche, stattfand. Die Verwendung des anionischen Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactants erweist sich in diesem Zusammenhang somit als weniger günstig, da die negativen Ladungen der Kopfgruppen antikatalytisch auf den Ablauf der chemischen Umsetzung einwirken. Sie erschweren an der Grenzfläche die Bildung des ebenfalls negativ geladenen Übergangszustandes, der wäh-

rend der nukleophilen Substitutionsreaktion durchlaufen wird. Der Einsatz eines nichtionischen oder kationischen Tensids würde sich wahrscheinlich als vorteilhafter erweisen. Die chemische Umsetzung von Benzylchlorid mit Kaliumbromid wurde zu Vergleichszwecken auch in einem w/o-System aus Wasser, n-Octan und dem anionischen Tensid AOT unter sonst sehr ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Dabei ergab sich eine um eine Größenordnung geringere Ausbeute ( $< 2\%$ ). Dies läßt sich auf die beträchtlich geringere Mikroviskosität des mizellären Systems in überkritischem Kohlendioxid zurückführen. Jacobson [297] und Mitarbeiter führten die betreffende nukleophile Substitutionsreaktion auch in trüben w/c-Emulsionen durch, die unter Anwendung eines Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensids ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 0,5 Gew.-%,  $M = 940 \text{ g/mol}$ ) gebildet worden waren und die Wasser und Kohlendioxid zu gleichen Gewichtsanteilen enthielten. Wegen der viel größeren Menge an Wasser im System konnte im Vergleich zu den mizellären Lösungen auch wesentlich mehr Kaliumbromid darin aufgenommen werden. Aus diesem Grund wurden in diesem Emulsionsmedium auch höhere Reaktionsausbeuten ( $\leq 47\%$ ) erzielt.

Jacobson [296] und Mitarbeiter untersuchten des weiteren die Hydrolysereaktionen von Benzoylchlorid und p-Nitrophenylchloroformiat in mizellären Lösungen ( $5 \leq W_0^{\text{korr}} \leq 10$ ) in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 276 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35^\circ\text{C}$ ), welche durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactant ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 1,4 Gew.-%,  $M = 940 \text{ g/mol}$ ) gebildet worden waren. Da beide Substrate hydrophober Natur sind, wurden sie nur durch die kontinuierliche Phase gelöst, während sich der Reaktionspartner Wasser bevorzugt in der dispergierten Phase aufhielt. Die chemischen Umsetzungen fanden auch in diesem Falle an der mizellären Grenzfläche statt. Für die Geschwindigkeit der Reaktionen war der Wassergehalt der inversen Mizellen von großer Bedeutung. Bei einem  $W_0^{\text{korr}}$ -Wert von 5 verlief die Hydrolyse von p-Nitrophenylchloroformiat schneller als die von Benzoylchlorid. Umgekehrt verhielt es sich jedoch bei einem  $W_0^{\text{korr}}$ -Wert von 10. Begründen läßt sich dies einerseits durch etwas unterschiedliche Reaktionsmechanismen und andererseits durch die physikalischen Eigenschaften von Wasser, welche sich mit den  $W_0^{\text{korr}}$ -Werten verändern. Im Falle von Benzoylchlorid ist im Vergleich zu p-Nitrophenylchloroformiat der C-Cl-Bindungsbruch im Übergangszustand wegen des konjugativen Elektronenschubs durch die Arylgruppe weiter fortgeschritten. Deswegen wird die Reaktion durch eine hohe Wasserpolarität, welche das kationische Acyliumion und auch das Nukleofug stabilisiert, gefördert. Mit steigenden  $W_0^{\text{korr}}$ -Werten nimmt sie zu. Benzoylchlorid wird folglich besser bei höheren Wassergehalten der inversen Mizellen hydrolysiert. Im Falle von p-Nitrophenylchloroformiat sorgt die Aryloxygruppe für einen gesteigert elektrophilen Charakter des Carbonyl-Kohlenstoffatoms, so daß für den Ablauf der Hydrolysereaktion vor allem die Nukleophilie des Wassers, welches als angreifendes Agens fungiert, von Bedeutung ist. Eine Abnahme des  $W_0^{\text{korr}}$ -Wertes, mit der eine Reduktion der Größe des Wasserkerns in den inversen Mizellen einhergeht, führt zu einer Konzentration der negativ geladenen anionischen Tensidkopfgruppen und zu stärker ausgeprägten Assoziationen der Wassermoleküle mit diesen. Damit ist eine Steigerung der Nukleophilie des Grenzflächenwassers verbunden. Dies erklärt, weswegen p-Nitrophenylchloroformiat besser bei niedrigen Wassergehalten der inversen Mizellen hydrolysiert wird. Zu Vergleichszwecken wurden die beiden Reaktionen auch in einem w/o-System aus Wasser, n-Octan und dem anionischen Tensid AOT unter sonst sehr ähnlichen Bedingungen durchgeführt. Es ergab sich, daß sowohl die Hydrolyse von Benzoylchlorid als auch die von p-Nitrophenylchloroformiat in den untersuchten mizellären Lösungen in überkritischem Kohlendioxid mit Geschwindigkeitskonstanten verliefen, die um eine Zehnerpotenz größer waren. Dies läßt sich erneut auf die in diesen Systemen deutlich geringere Mikroviskosität zurückführen.

Polymerisationen in Dispersionen [217, 298] und in inversen Emulsionen [218, 299] in komprimiertem Kohlendioxid weisen eine Verwandtschaft mit Reaktionen in mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in diesem Solvens auf. Auch bei diesen chemischen Prozessen [56, 170, 172, 210] werden spezielle Tenside zur Systemstabilisierung eingesetzt. Dispersionspolymerisationen werden zur Herstellung einheitlicher Polymerpartikel mit Durchmessern zwischen 100 nm und 10  $\mu\text{m}$  für Anwendungen im Bereich der Oberflächenbeschichtungen durchgeführt [172].

### II.5.3 Enzymatisch katalysierte Reaktionen

Enzyme sind Biokatalysatoren, welche sich durch verschiedene vorteilhafte Eigenschaften auszeichnen. Zum einen sind sie durch eine hohe Spezifität für Substrate und Reaktionstypen sowie durch eine ausgeprägte Stereoselektivität charakterisiert. Bei chemischen Umsetzungen, in denen sie angewandt werden, entstehen deswegen meist keine unerwünschten Nebenprodukte. Zum anderen besitzen Enzyme die Fähigkeit, ihre Wirkung bei Temperaturen, die nur wenig oberhalb der Raumtemperatur liegen, zu entfalten. Darüber hinaus sind diese biologischen Substanzen im Gegensatz zu vielen Katalysatoren anderer Art ungiftig. Lange Zeit hindurch wurde geglaubt, daß Enzyme nur in wäßrigen Medien aktiv sein können. Die Forschung hat jedoch gezeigt, daß ihr Wirken auch in anderen Systemen möglich ist. Enzyme werden dann in nichtwäßrigen Medien angewandt, wenn es darum geht, Stoffe umzusetzen, die in Wasser nicht oder nur schlecht löslich sind, oder wenn Reaktionen durchgeführt werden sollen, deren Gleichgewicht in wäßriger Lösung ungünstig liegt. Als Alternative zu organischen Prozeßmedien bietet sich – zum Beispiel für Anwendungen in den Industriezweigen für Nahrungsmittel, Pharmazeutika und Kosmetika – komprimiertes Kohlendioxid an, das wie die Enzyme gesundheitlich unbedenklich ist. Im überkritischen Zustand bringt dieses Lösungsmittel den Vorteil mit sich, daß seine physikalischen Eigenschaften leicht durch Veränderungen in Druck oder Temperatur modifiziert werden können (siehe Punkt II.1.2), was es auch ermöglicht, abstimmend auf den Ablauf von Enzymreaktionen einzuwirken.

In den folgenden Punkten wird auf die verschiedenen Typen enzymatisch katalysierter chemischer Umsetzungen [56, 300-302] in komprimiertem Kohlendioxid mit ihren Besonderheiten eingegangen. Ausführlicher behandelt werden Enzymreaktionen in mizellären Systemen. Sie sind erst sehr wenig untersucht und stellen deswegen ein besonderes Forschungsinteresse dar. Des weiteren werden die wichtigsten Faktoren abgehandelt, welche die Aktivität von Enzymen in komprimiertem Kohlendioxid beeinflussen. Anschließend wird noch auf biokatalytische Reaktionen in diesem Lösungsmittel eingegangen, welche möglicherweise industriell interessant sein könnten. In diesem Zusammenhang ist auch die Toxizität der Tenside von Interesse, die bei enzymatischen Prozessen in mizellären Systemen verwendet werden müssen. Es seien deswegen abschließend noch einige Erläuterungen hierzu gegeben.

#### II.5.3.1 Verwendung freier oder immobilisierter Enzyme

Wissenschaftliche Artikel, welche über die erfolgreiche Durchführung von in heterogener Weise enzymatisch katalysierten Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid mitteilen, erschienen erstmals im Jahre 1985. Randolph [303] und Mitarbeiter berichteten über die Hydrolysereaktion von Dinatrium-p-Nitrophenylphosphat durch eine in freier Form vorliegende alkalische Phosphatase ( $p = 100 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 35^\circ\text{C}$ ) und Hammond [304] und Mitarbeiter beschrieben, wie sie p-Cresol und p-Chlorophenol in Gegenwart von Sauerstoff und Polyphenoloxidase, welche auf Glaskügelchen immobilisiert vorlag, oxidierten ( $p = 340 \text{ bar}$ ;



$\Theta = 36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). In der Folgezeit erschien eine Vielzahl weiterer Artikel über die erfolgreiche Durchführung von heterogenen Enzymreaktionen in überkritischem Kohlendioxid [56]. Es wurde mannigfach über Veresterungs- [305-318], Umesterungs- [81, 147, 318-333], Hydrolyse- [334-336], Reduktions- [337] und Oxidationsreaktionen [338, 339] berichtet.

Nur sehr selten wurden die Enzyme für die chemischen Umsetzungen in freier Form eingesetzt. Ein wichtiger Grund hierfür ist, daß die Biokatalysatoren teuer sind. Liegen sie nicht fixiert vor, dann lassen sie sich nach einem Experiment nur schwer zurückgewinnen und anschließend wiederverwenden. Wurden Enzyme trotzdem in freier Form verwendet, so erfolgte dies oftmals aufgrund bestimmter experimenteller Zielsetzungen. Tabelle II.4 führt einige der wenigen Beispiele für Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid auf, in denen der jeweilige Biokatalysator in unfixierter Weise verwendet wurde.

Reaktion	Enzym	Bedingungen	Referenz
Hydrolyse von Dinatrium p-Nitrophenylphosphat	Alkalische Phosphatase	$p = 100\text{ atm}$ $\Theta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$	[303]
Umesterung von Triolein mit Stearinsäure	Lipase aus <i>Rhizopus delemar</i>	$p = 137\text{ bar}$ $\Theta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$	[319]
Umesterung von Triolein mit Stearinsäure	Lipase aus <i>Alcaligenes sp.</i>	$p = 294\text{ bar}$ $\Theta = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	[320]
Umesterung von N-Acetyl-L-phenylalanin-chloroethylester mit Ethanol	Subtilisin Carlsberg (Protease)	$p = 150\text{ bar}$ $\Theta = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$	[321]
Veresterung von Butyrsäure mit Glycidol	Lipase aus <i>Schweinepankreas</i>	$p = 140\text{ bar}$ $\Theta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$	[310]
Umesterung von Methylmethacrylat mit 2-Ethylhexanol	Lipase aus <i>Candida cylindracea</i>	$p = 110\text{ bar}$ $\Theta = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$	[81]
Acylierung von Glucose mit Laurinsäure	Lipase aus <i>Candida rugosa</i>	$p = 154\text{ bar}$ $\Theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	[317]

Tabelle II.4: Zusammenstellung einiger Enzymreaktionen in überkritischem Kohlendioxid, bei deren Durchführung der Biokatalysator in freier Form vorlag.

In der überwiegenden Anzahl der Fälle wurden für die bislang durchgeführten biokatalytischen chemischen Umsetzungen in überkritischem Kohlendioxid immobilisierte Enzyme verwendet, da diese nach einem Experiment leicht zurückerhalten und anschließend wiederverwendet werden können. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen drei verschiedenen Formen der Fixierung. Enzyme können durch Quervernetzung, Einschluß in eine semipermeable Membran (z. B. Gele, Mikrokapseln, Fasern) oder Bindung (Adsorption, ionische oder kovalente Bindung) an einen Träger (z. B. Glas- oder Harzkügelchen) immobilisiert werden [77, 340]. Eine Auswahl an biokatalytischen Reaktionen, welche unter Verwendung von immobilisierten Enzymen in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt wurden, gibt Tabelle II.5 wieder.

Reaktion	Enzym	Immobilisierung	Bedingungen	Referenz
Oxidation von Cholesterin mit Sauerstoff	Oxidase aus <i>Gloeocysticum chrysocreas</i>	poröse Aminopropyl-Glaskügelchen	$p = 101 \text{ bar}$ $\Theta = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$	[338] [339]
Veresterung von Ölsäure mit Ethanol	Lipase aus <i>Mucor miehei</i> (Lipozym <sup>®</sup> )	makroporöse anionische Harzkügelchen	$p = 130 \text{ bar}$ $\Theta = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	[305]
Umesterung von Trilaurin mit Myristinsäure	Lipase aus <i>Rhizopus arrhizus</i>	poröse Aminopropyl-Glaskügelchen	$83 \text{ bar} \leq p \leq 110 \text{ bar}$ $\Theta = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$	[324]
Veresterung von Myristinsäure mit Ethanol	Lipase aus <i>Mucor miehei</i> (Lipozym <sup>®</sup> )	makroporöse anionische Harzkügelchen	$p = 125 \text{ bar}$ $\Theta = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	[309]
Veresterung von Ölsäure mit ( $\pm$ )-Citronellol	Lipase aus <i>Candida cylindracea</i>	poröse Amino-propyl-Glaskügelchen	$76 \text{ bar} \leq p \leq 193 \text{ bar}$ $31 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq \Theta \leq 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	[311]
Enantioselektive Veresterung von Ibuprofen mit n-Propanol	Lipase aus <i>Mucor miehei</i> (Lipozym <sup>®</sup> )	makroporöse anionische Harzkügelchen	$100 \text{ bar} \leq p \leq 250 \text{ bar}$ $36 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq \Theta \leq 62 \text{ }^{\circ}\text{C}$	[314]
Veresterung von Ölsäure mit Oleylalkohol	Lipase aus <i>Mucor miehei</i> (Lipozym <sup>®</sup> )	makroporöse anionische Harzkügelchen	$p = 150 \text{ bar}$ $\Theta = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	[315]
Umesterung zwischen Triolein und Ethylbehenat	Lipase aus <i>Mucor miehei</i> (Lipozym <sup>®</sup> )	makroporöse anionische Harzkügelchen	$100 \text{ bar} \leq p \leq 300 \text{ bar}$ $40 \text{ }^{\circ}\text{C} \leq \Theta \leq 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$	[328]
Asymmetrische Reduktion von aromatischen und cyclischen Ketonen	Alkoholdehydrogenase aus <i>Geotrichum candidum</i>	ganze Schimmelpilz-Zellen auf einem wasser-adsorbierenden Polymer	$p = 100 \text{ bar}$ $\Theta = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$	[337]

Tabelle II.5: Zusammenstellung einer Auswahl von Enzymreaktionen in überkritischem Kohlendioxid, bei deren Durchführung der Biokatalysator immobilisiert vorlag.

UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen wurden im vorliegenden Zusammenhang nur sehr wenige vorgenommen. Die meisten der an den enzymatischen Reaktionen beteiligten Substrate und Produkte eigneten sich nicht dafür (z. B. Fettsäuren, Alkanole, Alkylester, Triglyceride). Eines der wenigen Beispiele für die Anwendung der UV/VIS-Spektroskopie zur Untersuchung der biokatalytischen chemischen Umsetzungen in überkritischem Kohlendioxid ist durch Randolph [338, 339] und Mitarbeiter gegeben. Die Forscher beobachteten das Entstehen von 4-Cholesten-3-on bei der Oxidation von Cholesterin in Gegenwart des Enzyms Cholesterin-Oxidase bei einer Wellenlänge von 242 nm ( $p = 101 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Das Oxidationsprodukt weist an dieser Stelle einen hohen Extinktionskoeffizienten auf, während das Substrat nicht absorbiert.

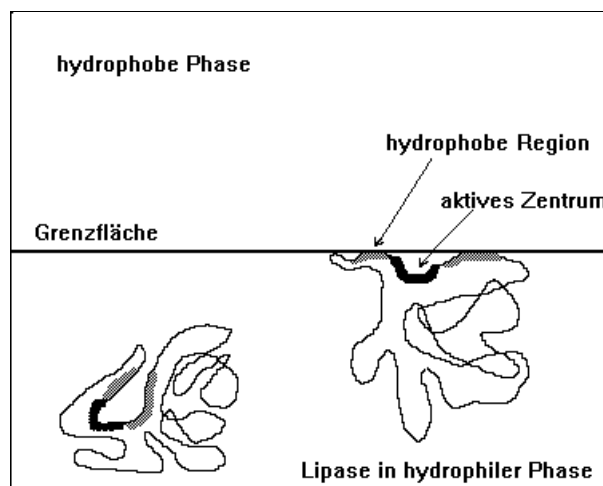
### II.5.3.2 Lipasen und ihre Grenzflächenaktivierung

Ganz besonders häufig wurden bei den bislang in überkritischem Kohlendioxid durchgeführten enzymatischen chemischen Umsetzungen Lipasen verwendet. Dies spiegeln auch die Tabellen II.4 und II.5 mit ihren Beispielreaktionen wieder. Aus diesem Grund wird im Folgenden näher auf diese Biokatalysator-Spezies eingegangen.

Lipasen [77, 341, 342] gehören zur Enzymklasse der Hydrolasen (spezieller der Esterasen), die spezifisch Fette in Glycerin und Fettsäuren spalten. Ihre Aktivität ist jedoch nicht auf Triglyceride allein beschränkt. Die meisten Lipasen besitzen ein breites Substratspektrum und sind in der Lage, verschiedenartige Ester reversibel zu hydrolysieren. Außerdem können sie allgemein Acyltransfer-Reaktionen, bei denen die Säurekomponente eines Esters auf einen anderen Acylakzeptor (Alkohol, Thiol oder Wasser im Fall der Hydrolyse) übertragen wird, katalysieren. Die lipolytisch wirksamen Lipasen sind verdauungsphysiologisch von besonderer Wichtigkeit und finden sich bei fast allen Tierarten, aber auch in ölhaltigen Pflanzensamen und in Mikroorganismen. Besonders reichlich kommen sie in Pankreas, Darmwand und Leber vor. Ihr pH-Werts-Optimum liegt zwischen 5 und 9. Damit sind sie bei ausreichender Pufferung im Vergleich zu vielen anderen Enzymen relativ gut für die sauren Reaktionsbedingungen (siehe Punkt II.5.3.4.3) geeignet, welche sich in wäßrigen Systemen, die im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid stehen, ausbilden.

Lipasen entfalten ihre Aktivität an der Grenze zwischen einer hydrophilen und einer hydrophoben Phase. Auch durch dieses Charakteristikum ist diese Enzymspezies für die Verwendung in komprimiertem Kohlendioxid besonders geeignet. Es ist damit möglich gemacht, daß die Biokatalysatoren, welche zur Aufrechterhaltung ihrer Aktivität von Wasser umgeben sein müssen, mit unpolaren Stoffen in der hydrophoben Phase reagieren können. Die meisten anderen Enzyme sind nur in einem homogenen wäßrigen Medium wirksam. Anhand der schematischen Darstellung in Abbildung II.21 sei die Grenzflächenaktivierung [343-347] von Lipasen näher erläutert.

Abbildung II.21: Schema zur Erläuterung der Grenzflächenaktivierung bei Lipasen. (schwarze Bereiche: aktive Zentren; graue Bereiche: hydrophobe Regionen).



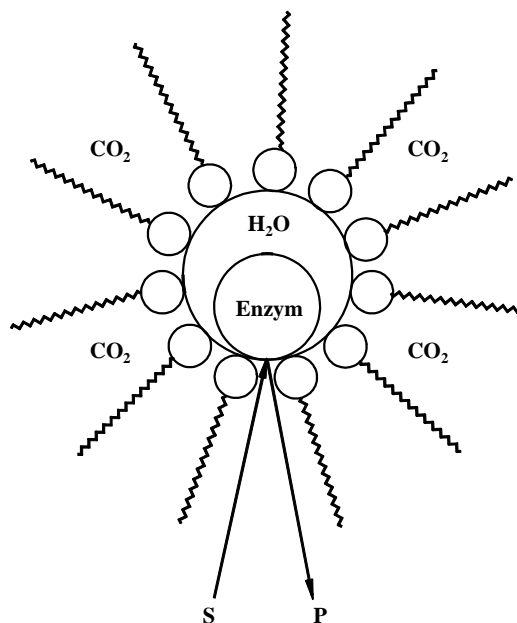
Das aktive Zentrum [348, 349] einer Lipase befindet sich in einer hydrophoben Region des Makromoleküls. Bei einer nur von einer wäßrigen Phase umgebenen Lipase ist diese ins Innere des Biokatalysators eingekehrt, während die äußere Oberfläche des Enzyms vornehmlich hydrophile Bereiche aufweist. Tritt das Biomolekül an die Grenzfläche zu einer hydrophoben Phase heran, so kommt es zu einer Konformationsänderung [347]. Die hydrophobe Region wendet sich dabei hervor und tritt in Kontakt mit dem nichtwäßrigen Medium. Gleichzeitig wird das aktive Zentrum, das zuvor verdeckt vorlag, freigelegt, und der Zugang zu ihm für Substrate wird ermöglicht. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte das Vorhan-

densein eines helikalen Molekülbereichs in der Nähe der katalytischen Region nachgewiesen werden, der wie ein „Lid“ oder eine „Klappe“ wirkt [343-345]. Befindet sich das Enzym in einer nur wäßrigen Umgebung, so bedeckt er das aktive Zentrum. Bei einem Kontakt mit der hydrophoben Phase bewegt er sich dagegen öffnend zur Seite.

### II.5.3.3 Katalyse durch in mizellären Systemen gelöste Enzyme

Erfolgreich durchgeführte enzymatisch katalysierte Reaktionen in mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid werden bislang nur in sehr wenigen wissenschaftlichen Artikeln beschrieben [350]. Zu dem Zeitpunkt (Mai 1997), als der Entschluß zur Errichtung der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur getroffen wurde, gab es in dieser Hinsicht noch gar keine einschlägigen Berichte. Allein schon deswegen, weil über Reaktionen dieser Art noch so wenig bekannt ist, stellen sie ein besonderes Forschungsinteresse dar. Darüber hinaus könnten sich aus der gleichzeitigen Verwendung eines Lösungsmittels und eines Katalysators, welche beide mit Vorteilen für die Umwelt und die Gesundheit verbunden sind, sowie aus der Fähigkeit von Enzymen zur Selektivität interessante Anwendungen ergeben. Wegen der sehr großen Grenzfläche zwischen der kontinuierlichen und der dispergierten Phase in mizellären Systemen ist es denkbar, daß sich im Vergleich zu Reaktionen mit immobilisierten Enzymen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten einstellen. Im überkritischen Bereich könnten Prozesse zudem von der ausgezeichneten Transportfähigkeit des Mediums und von der weitläufigen Manipulierbarkeit der Lösungsmitelegenschaften profitieren.

Abbildung II.22: Reaktionsschema für eine enzymatisch katalysierte Reaktion, welche an einer inversen Mizelle eines mizellären Systems in komprimiertem Kohlendioxid stattfindet. Sowohl das oder die Substrate **S** als auch das oder die Produkte **P** seien in der kontinuierlichen Phase ( $\text{CO}_2$ ) besser löslich als in der dispergierten ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Das wassergelöste Enzym sei grenzflächenaktiv. Durch das dargestellte Reaktionssystem wird eine mögliche Substrat- oder Produkt- hemmung des Enzyms vermieden.



Außerdem ist es vorstellbar, daß bei bestimmten Reaktionssystemen eine Hemmung des Enzyms vermieden werden kann, wenn das dafür verantwortliche Substrat oder Produkt vornehmlich von der kontinuierlichen Phase gelöst wird und der Katalysevorgang an der mizellären Grenzfläche erfolgt. Abbildung II.22 gibt in einer schematischen Darstellung ein Beispiel für ein derartiges Reaktionsgeschehen. Ein Substrat (**S** in Abb. II.22), das in der kontinuierlichen Phase gelöst ist, tritt an eine inverse Mizelle in komprimiertem Kohlendioxid heran und wird an der Grenzfläche zum dispergierten Wassertröpfchen von einem dort wirksamen wassergelösten Enzym umgesetzt. Das entstandene Produkt (**P** in Abb. II.22) entfernt sich anschließend vom Tensidaggregat. Ist die Löslichkeit der an der Reaktion beteiligten Stoffe je-

weils in komprimiertem Kohlendioxid deutlich höher als in der dispergierten Wasserphase, so wird eine mögliche kompetitive Hemmung des Enzyms durch eine zu hohe Konzentration an Substrat oder Produkt in seiner direkten Umgebung verhindert.

Holmes [256] und Mitarbeiter berichteten 1998 als erste über die erfolgreiche Durchführung enzymatisch katalysierter Reaktionen in mizellären Lösungen in komprimiertem Kohlendioxid. Sie arbeiteten unter Druck- und Temperaturbedingungen ( $p = 450 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) im flüssigen Bereich, und als Tensid verwendeten sie das fluoridierte AOT-Analogon di-HCF<sub>4</sub> ( $c_{\text{Tensid}} = 30 \text{ mmol/L}$ ). Eine MES-Pufferlösung ( $c_{\text{Puffer}} = 0,1 \text{ mol/L}$ ) diente als Ausgangsstoff zur Erzeugung der dispergierten Wasserphase ( $W_0 = 10$ ). Unter den Arbeitsbedingungen war diese damit durch einen pH-Wert von  $\sim 5$  charakterisiert. In solchen mizellären Lösungen führten die Forscher zum einen die Hydrolyse des unpolaren Substrats p-Nitrophenylbutyrat, katalysiert durch eine Lipase aus *Chromobacterium viscosum*, durch. Das Entstehen von p-Nitrophenol (und eines gewissen Anteils p-Nitrophenolat) wurde unter Anwenden der UV/VIS-Spektrophotometrie bei einer Wellenlänge von 326 nm (isosbestischer Punkt) beobachtet. Zum anderen führten die Forscher in dem beschriebenen w/c-System mit der zusätzlichen Gegenwart von Sauerstoff die Peroxidation von Linolsäure zu 13-Hydroperoxyoctadecadiensäure unter der Katalyse einer Lipooxygenase aus *Sojabohnen* durch. Die Bildung des Reaktionsproduktes wurde UV/VIS-spektrophotometrisch bei einer Wellenlänge von 234 nm verfolgt. Zu beiden Enzymreaktionen wurden kinetische Daten ermittelt. Außerdem wurden Vergleichsexperimente in angepaßten Wasser/AOT/Heptan-Systemen durchgeführt. Es ergab sich, daß die Enzymaktivitäten in den mizellären Lösungen in flüssigem Kohlendioxid und in dem organischen Lösungsmittel in etwa gleich groß waren.

Noch im gleichen Jahr teilten Irvin und John [254] einen weiteren Erfolg mit. Es war ihnen gelungen, in mizellären Lösungen in flüssigem Kohlendioxid, welche sie durch ein Fomblin<sup>®</sup> (siehe Punkt IV.1.3.4) der Firma Ausimont (Bollate, Italien) in der Carbonsäure- und in der Ammoniumcarboxylatform bildeten, eine Enzymreaktion stattfinden zu lassen. Es handelte sich dabei um die Polymerisation von p-Cresol zu Poly-p-Cresol durch eine Meerrettichperoxidase (Horseradish Peroxidase – HRP). Die Experimente wurden bei Raumtemperatur und einem Druck von 61,4 bar durchgeführt. Der Wassergehalt der jeweiligen w/c-Systeme war mit einer TRIS-Pufferlösung ( $pH = 8,5$ ) auf einen Verhältniswert  $W_0$  von 10 eingestellt. Untersuchungen unter Anwendung der Hochdruck-FTIR-Spektroskopie ergaben, daß das Monomer sich überwiegend in der Grenzflächenregion der inversen Mizellen aufhielt und vermutlich auch dort zur Reaktion gebracht wurde. Als Produkt wurden hauptsächlich lineare ortho-ortho-verknüpfte Ketten ausgebildet. Darauf ließen NMR- und FTIR-spektroskopische Untersuchungen schließen. Im Gegensatz zur Durchführung der Polymerisationsreaktion in einem vergleichbaren Wasser/AOT/Isooctan-Medium war es mit dem w/c-System möglich, das Poly-p-Cresol tensidfrei zu erhalten.

Im Jahr 2000 berichteten Kane [255] und Mitarbeiter über die erste gelungene Durchführung von Enzymreaktionen in einem mizellären System in überkritischem Kohlendioxid ( $100 \text{ bar} \leq p \leq 260 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Es handelte sich dabei um die Oxidation von Cholesterin durch Sauerstoff unter Einwirkung einer Cholesterin-Oxidase aus *Pseudomonas fluorescens*. Des weiteren war dem Reaktionssystem noch eine Katalase aus *Aspergillus niger* zugesetzt. Durch sie wurde das gleichsam bei der Oxidationsreaktion entstehende Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff umgesetzt. Ein widriger Einfluß dieses Produkts auf das Enzym Cholesterin-Oxidase wurde so verhindert. Der Ort des Ablaufs der biokatalytischen Reaktionen ist im vorliegenden Fall das Innere der Wasserkerns der inversen Mizellen. Keines der verwendeten Enzyme weist nämlich eine ausgeprägte Grenzflächenaktivität auf. Cholesterin und 4-Cholesten-3-on sind besser in komprimiertem Kohlendioxid, jedoch auch mäßig in

Wasser löslich. Sauerstoff und Wasserstoffperoxid werden von der wäßrigen Phase ohnehin gut aufgenommen. Die Tensidaggregate des angewendeten mizellären Systems waren durch ein Gemisch aus Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactantmolekülen unterschiedlicher Kettenlänge ausgebildet, welches durch Behandeln des Produktes Fomblin Y<sup>®</sup> der Firma Ausimont mit einer wäßrigen Ammoniaklösung hergestellt worden war. Unter Verwendung verschiedener Pufferlösungen ( $0,05 \text{ mol/L} \leq c_{\text{Puffer}} \leq 1,0 \text{ mol/L}$ ; vorzugsweise:  $\text{pH} = 7$ ; Substanzen: Phosphat, Citrat, Acetat, MES, HEPES, TRIS) wurden Wassergehalte  $W_0$  von bis zu 20 für das w/c-System (PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1,4 Gew.-%) eingestellt. Das Entstehen des Produktes 4-Cholesten-3-on wurde während des Ablaufs der Enzymreaktionen bei einer Wellenlänge von 242 nm UV/VIS-spektrophotometrisch beobachtet. Darauf basierende kinetische Studien ermöglichten Untersuchungen zur Auswirkung verschiedener Prozeßparameter (pH-Wert, Wassergehalt, Druck, Inkubationszeit) auf den Reaktionsablauf. Bezüglich der Aktivität des Enzyms Cholesterin-Oxidase innerhalb der inversen Mizellen wurde festgestellt, daß sie bis zu acht Stunden lang von Bestand war.

#### II.5.3.4 Die Enzymaktivität beeinflussende Faktoren

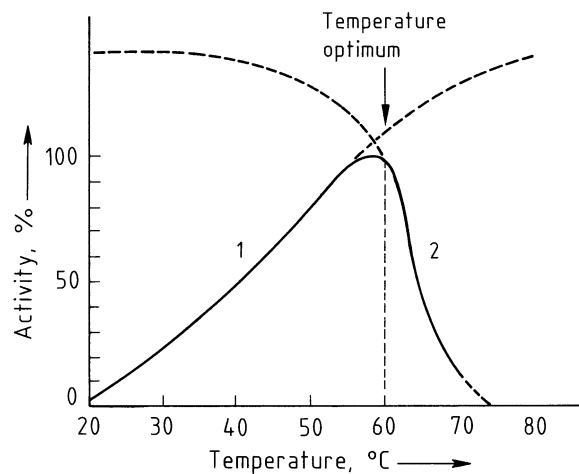
Enzyme sind makromolekulare Biokatalysatoren, deren Wirkungsfähigkeit und Aktivität stark von den vorherrschenden Umgebungsbedingungen abhängen. Auf ungünstige Einflüsse reagieren sie häufig schon in wäßriger Lösung sehr empfindlich. Faktoren wie Temperatur, pH-Wert und Ionenstärke spielen eine bedeutende Rolle. In nichtwäßrigen Lösungsmitteln kommt noch der Wassergehalt des Reaktionsmediums als Einflußgröße hinzu. Berichte über erste enzymatisch katalysierte chemische Umsetzungen in überkritischen Fluiden wurden 1985 von Arbeitsgruppen um Randolph [303] und Hammond [304] veröffentlicht. In Lösungsmitteln dieser Art erhält auch der Druck einen merklichen Einfluß auf die Enzymaktivität. Komprimiertes Kohlendioxid als Solvens bringt es mit sich, daß der pH-Wert einer vorhandenen Wasserphase gegenüber atmosphärischen Verhältnissen wegen gebildeter Kohlensäure abgesenkt ist. Durch den Gebrauch von Pufferlösungen läßt sich dieser Effekt abmildern. Nachteilig für die Enzymaktivität kann es sich dabei jedoch auswirken, wenn zu hohe Ionenstärken in der Wasserphase eingestellt werden. Ganz besonders kompliziert sind die Reaktionsbedingungen in mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid. Die Wirksamkeit der Biokatalysatoren kann hier zusätzlich noch durch die verwendeten Tenside beeinflusst werden. In den folgenden Unterpunkten sei genauer auf die wichtigsten Faktoren eingegangen, welche von Bedeutung für die Aktivität von Enzymen in komprimiertem Kohlendioxid sind. Auch mögliche Inhibitionseffekte sollen dabei berücksichtigt werden. Die Verhältnisse in mizellären Systemen werden bevorzugt betrachtet.

##### II.5.3.4.1 Temperatur und Druck

Die Temperatur ist einer der Faktoren, die einen bedeutenden Einfluß auf die Aktivität von Enzymen haben [355]. Abbildung II.23 veranschaulicht die Art der bestehenden Abhängigkeit an einem typischen Beispiel. Bis zu einer Temperatur von etwa 30 °C wird die Enzymaktivität nur von einem thermodynamischen Anstieg (1 in Abb. II.23) der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Bei Temperaturen darüber gewinnt eine thermische Inaktivierung (2 in Abb. II.23) des Biokatalysators zunehmend an Einfluß. Aus der Überlagerung der beiden Effekte resultiert eine Kurve für die Aktivität, welche ein Maximum aufweist. Durch dessen Lage ist das Temperaturoptimum des Enzyms festgelegt. Bei den meisten Biokatalysatoren liegt es zwischen 40 °C und 60 °C. Hinsichtlich der Temperaturbedingungen ist damit über-

kritisches Kohlendioxid ( $\Theta_c = 31,06\text{ °C}$  [62]) als Prozeßmedium für enzymatische Umsetzungen bestens geeignet.

Abbildung II.23: Beispiel für die Abhängigkeit der Aktivität eines Enzyms von der Temperatur (1: thermodynamischer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit; 2: thermische Enzyminaktivierung) [355].



Die Dichte von überkritischen Fluiden kann durch Veränderungen an den Systemparametern Temperatur und Druck relativ leicht und in stetiger Weise manipuliert werden (siehe Punkt II.1.2). Im Gegensatz zu normalem Wasser und gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sind diese Solventien durch eine hohe Kompressibilität charakterisiert. Das Einstellen einer bestimmten gewünschten Dichte wird folglich besonders häufig durch Variieren des Drucks vorgenommen. Gleichzeitig mit der Veränderung eines der Systemparameter werden mehrere physikalische Eigenschaften des überkritischen Fluids modifiziert. Alle dichteabhängigen Größen wie Dielektrizitätskonstante, Hildebrand-Löslichkeitsparameter und Verteilungskoeffizienten sind davon betroffen. Darüber hinaus ist es über die Veränderung dieser physikalischen Eigenschaften auch möglich, Einfluß auf die Aktivität von Enzymen zu nehmen [300, 351]. In überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40 °C beobachteten Erickson [323] und Mitarbeiter eine Verminderung der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umesterung von Trilaurin mit Palmitinsäure durch eine immobilisierte Lipase aus *Rhizopus arrhizius* auf eine Erhöhung des Drucks von ca. 85 bar auf ca. 290 bar hin. Unterhalb von ca. 100 bar war der Effekt besonders stark. Die gemachten Beobachtungen wurden auf eine Veränderung des Gleichgewichts der Verteilung der Substrate zwischen dem Trägermaterial des Enzyms und der Fluidphase zugunsten des letzteren Mediums zurückgeführt. Vermuë [326] und Mitarbeiter berichteten darüber, daß die Aktivität einer immobilisierten Lipase aus *Mucor miehei* in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 60 °C bezüglich der Umesterung von Ethylacetat mit Nonanol bei einer Drucksteigerung von 125 bar auf 200 bar leicht abnahm. Als Erklärung dafür wurde angenommen, daß die effektive Substratkonzentration am Trägermaterial des Enzyms aufgrund der gesteigerten Lösungskraft der Fluidphase vermindert wurde. Steytler [306] und Mitarbeiter stellten einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Veresterung von Laurinsäure mit Butanol durch eine freie Lipase vom Typ *Candida B* in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40 °C fest, als der Druck von 150 bar bis auf 500 bar gesteigert wurde. Es wurde vermutet, daß bei niedrigen Drücken aufgrund der geringeren Lösefähigkeit der Fluidphase eine größere Menge des gebildeten Esters an das Enzym adsorbiert war, was zu einer Inhibierung des Biokatalysators führte. Kane [255] und Mitarbeiter untersuchten die Oxidation von Cholesterin durch Sauerstoff unter der katalytischen Einwirkung einer Cholesterin-Oxidase in einem mizellären System ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 1,4 Gew.-%;  $W_0 = 14$ ;  $c_{\text{Puffer}} = 1,0\text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 7$ ) in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40 °C in Abhängigkeit vom Druck. Es stellte sich dabei heraus, daß die gesamte Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung zwischen

100 bar und 260 bar im wesentlichen konstant war. Die durch die Forscher erstellten Daten weisen höchstens einen schwachen Trend zu geringeren Werten mit steigendem Druck auf. Eine Deutung ist hier nur schwer möglich.

Hohe Drücke selbst scheinen sich in den meisten Fällen nur in einem geringen Ausmaß nachteilig auf die Wirkungsfähigkeit von Enzymen auszuwirken. Vermuë [326] und Mitarbeiter stellten fest, daß die immobilisierte Lipase, welche sie für eine Umesterungsreaktion verwendeten (siehe oben), nach einer Exposition gegenüber komprimiertem Kohlendioxid unter verschiedenen Drücken jeweils nur geringe Aktivitätsverluste aufwies. Ähnliche Resultate ergaben sich aus den Untersuchungen, welche durch eine Arbeitsgruppe um Taniguchi [352] durchgeführt wurden. Die Forscher setzten neun verschiedene freie Enzyme ( $\alpha$ -Amylase, Glucoamylase,  $\beta$ -Galactosidase, Glucose-Oxidase, Glucose-Isomerase, Lipase, Thermolysin, Alkohol-Dehydrogenase, Katalase) für die Dauer einer Stunde überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 35 °C und einem Druck von 200 atm aus. Ein Vergleich der Aktivität nach der Exposition mit der davor ergab jeweils, daß sie bei allen getesteten Biokatalysatoren zu mindestens 90 % erhalten blieb. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen es sich anders verhält. Christianson [136] und Mitarbeiter berichten zum Beispiel darüber, daß die Aktivität einer Peroxidase in Weizenmehl nach einer Extraktion von Fett daraus durch überkritisches Kohlendioxid ( $345 \text{ bar} \leq p \leq 552 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 50 \text{ °C}$ ) aufgrund einer Denaturierung nur ein Zehntel des Wertes hatte, der statt dessen nach Verwendung des Lösungsmittels n-Hexan bestimmt werden konnte. Des weiteren legten Kasche [353] und Mitarbeiter dar, daß bei den Enzymen Trypsin, Chymotrypsin und Penicillin-Amidase Aktivitätsverminderungen festgestellt werden konnten, nachdem sie feuchtem überkritischem Kohlendioxid ( $p = 100 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 37 \text{ °C}$ ) ausgesetzt worden waren. In diesem Fall traten die Denaturierungen aber jeweils aufgrund von Strukturveränderungen während des Druckablasses auf, die durch das Austreten von CO<sub>2</sub>-Molekülen aus dem an das Enzym gebundenen Wasser verursacht wurden. Langsame Druckabsenkungen bewirkten bei Trypsin und Chymotrypsin, daß die Aktivitätsverminderungen schwächer ausgeprägt waren. Sehr nachteilig waren dagegen wiederholte Druckbelastungen und -entspannungen.

#### II.5.3.4.2 Kohlendioxid, Tenside und Puffersubstanzen als Effektoren

Effektoren sind natürliche oder künstliche Stoffe, welche die Wirkung von Enzymen fördern oder hemmen [77]. In den im Interesse stehenden mizellären Systemen können neben den Substraten und Produkten Kohlendioxid, die verwendeten Tenside und die in der dispergierten wäßrigen Phase vorliegenden Puffersubstanzen als Aktivatoren oder Inhibitoren wirken.

Freie oder immobilisierte Enzyme wurden in komprimiertem Kohlendioxid bereits vielfach erfolgreich für biokatalytische Umsetzungen eingesetzt (siehe die Punkte II.5.3.1 und II.5.3.3). Verschiedentlich gibt es wissenschaftliche Artikel, in denen darüber berichtet wird, daß bei Lipasen in diesem Lösungsmittel unter bestimmten Bedingungen eine höhere Aktivität als in dem organischen Solvens Hexan beobachtet wurde [306, 309, 320]. In erster Linie läßt sich dieses Verhalten in überkritischem Kohlendioxid auf die bessere Transportfähigkeit des Mediums zurückführen. Aber auch weitere Einflüsse wie der Wassergehalt und die Substratlöslichkeit spielen in den betreffenden Fällen eine bedeutende Rolle. Dagegen berichten andere wissenschaftliche Veröffentlichungen darüber, daß in überkritischem Kohlendioxid eine ungewöhnlich geringe Lipaseaktivität beobachtet wurde [81, 147, 326, 327]. Kamat [81] und Mitarbeiter untersuchten die biokatalytische Umesterung von Methylmethacrylat mit 2-Ethylhexanol durch eine freie Lipase aus *Candida cylindracea* in verschiedenen Solventien. Es stellte sich dabei heraus, daß das Enzym in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 110 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 45 \text{ °C}$ ) weniger wirksam war als in Hexan ( $p = 1 \text{ atm}$ ;  $\Theta = 30 \text{ °C}$ ). Bezüglich des erste-



ren Lösungsmittels schlossen die Autoren auf eine allmählich stattfindende Inhibierung der Lipase. Enzympulver, das durch einen langsamen Druckablaß aus dem verwendeten Hochdruck-Reaktor wiedergewonnen wurde, erwies sich in der betreffenden Alkoholysereaktion jedoch als aktiv, was auf eine reversible Hemmung durch das Lösungsmittel hindeutet. Des weiteren wurde festgestellt, daß sich Kohlendioxid unter allen getesteten überkritischen Fluiden (Schwefelhexafluorid, Propan, Ethan, Ethylen, Fluoroform, Kohlendioxid) am schlechtesten als Lösungsmittel für den biokatalysierten Umesterungsprozeß eignete. Die Lipaseaktivität war in ihm am geringsten. Ein besonders interessantes Ergebnis lieferten Untersuchungen von Kamat [81, 147] und Mitarbeitern zum Einfluß der Temperatur auf die biokatalysierte Alkoholysereaktion in überkritischem Kohlendioxid. Es zeigte sich, daß die Temperatur im Bereich von 40 °C bis 55 °C keinen bedeutenden Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit hatte. Darüber aber stieg diese in bedeutendem Maße an, was auf eine Verringerung des festgestellten Inhibitionseffektes zurückgeführt wurde. Die gemachten Beobachtungen führten zu der Schlußfolgerung, daß es bei niedrigeren Temperaturen in überkritischem Kohlendioxid zu einer kovalenten Modifikation der verwendeten freien Lipase aus *Candida cylindracea* gekommen war. Und zwar wurde vermutet, daß Kohlendioxid mit freien Aminogruppen auf der Oberfläche des Biokatalysators Carbamate ausgebildet hatte. Durch solche Modifizierungen können Konformationsänderungen hervorgerufen werden, die bewirken, daß ein Enzym seine Aktivität verliert. Eine Bekräftigung für die Vermutung ist, daß bei Temperaturen oberhalb von 55 °C eine Abnahme des Inhibitionseffektes beobachtet wurde. Die in einem reversiblen Prozeß gebildeten Carbamate sind nämlich thermolabil. Sie zerfallen in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 70 °C. Einen direkten Beweis dafür, daß Kohlendioxid mit freien Aminogruppen auf der Oberfläche von Enzymen Carbamate ausbilden kann, erbrachten Kamat [147] und Mitarbeiter unter Anwendung der Technik der Laser-Desorptionsmassenspektroskopie. Die betreffenden Untersuchungen wurden an reinem Subtilisin Carlsberg vorgenommen. Dabei handelt es sich um ein wohlcharakterisiertes Enzym, dessen Struktur und Molekulargewicht bekannt sind. An seiner Oberfläche trägt es überdies eine definierte Anzahl von neun Lysingruppen, welche endständig Aminogruppen besitzen. Die Untersuchungen ergaben, daß auf eine Behandlung mit Trockeneis hin das Molekulargewicht von Subtilisin Carlsberg um 176 g/mol zunahm, was genau der molaren Masse von vier Kohlendioxid-Teilchen ( $M_{CO_2} = 44 \text{ g/mol}$ ) entspricht. Demnach muß bei Enzymen, die freie Aminogruppen auf ihrer Oberfläche tragen, prinzipiell immer damit gerechnet werden, daß sie bei einem Einsatz in komprimiertem Kohlendioxid kovalent modifiziert werden. Nicht zwangsläufig ist dies jedoch nachteilig für die Aktivität des Biokatalysators. Entscheidend ist, in welcher Art und Weise die Wirksamkeit des aktiven Zentrums von der Carbamatbildung betroffen ist. Sie kann auch folgenlos bleiben oder gar einen positiven Effekt haben. Lorimer [148, 149] und Mitarbeiter berichten zum Beispiel darüber, daß das Enzym Ribulose-1,5-Biphosphat-Carboxylase durch Kohlendioxid aktiviert wird, und zwar durch eine Carbamat-Bildung an der  $\epsilon$ -Aminogruppe eines Lysinrestes in der katalytischen Untereinheit.

Für die Ausbildung der Tensidaggregate eines mizellären Systems in komprimiertem Kohlendioxid ist es notwendig, speziell dafür geeignete Amphiphile zu benützen (siehe Punkt II.4.4). Nur mit Hilfe von Mizellen gelingt es, eine Solubilisation von Enzymen in diesem Solvens zu erreichen (siehe Punkt II.4.5). Auch die verwendeten Tenside können als Effektoren auf in Lösung gebrachte Biokatalysatoren von Fall zu Fall verschieden einwirken. Zum Beispiel wird dies durch die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten von Kane [255] und Mitarbeitern bekräftigt. Die Forscher untersuchten die Oxidation von Cholesterin durch Sauerstoff unter der Katalyse einer Cholesterin-Oxidase in einem durch Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tenside (PFPECOO<sup>-</sup>NH<sup>+</sup>: 1,4 Gew.-%) ausgebildeten mizellären System in überkritischem Kohlendioxid (siehe Punkt II.5.3.3). Um Erkenntnisse über die Stabilität des Enzyms in den Tensidaggregaten ( $c_{\text{puffer}} = 1,0 \text{ mol/L}$ ;  $pH = 7$ ;  $W_0 = 11$ ) zu gewinnen,

wurde jeweils eine gleichbleibende Menge davon unter bestimmten Druck- und Temperaturbedingungen ( $p = 210 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35^\circ\text{C}$ ) verschiedene Zeiten lang dem Medium ausgesetzt, bis schließlich eine Injektion von Cholesterin vorgenommen und aus den erhaltenen Meßdaten die gegenwärtige Aktivität des Biokatalysators ermittelt wurde. Es ergab sich, daß die durch inverse Mizellen aus Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensiden maskierte Cholesterin-Oxidase wenigstens fünf Stunden lang aktiv blieb. In den Folgezeiten stellte sich dann jedoch eine relativ rasche Abnahme der Wirksamkeit des Enzyms ein. Nach acht Stunden war das Enzym vollständig inaktiv. Interessanterweise erlangte die Cholesterin-Oxidase auf einen langsamen Druckablaß hin ihre Wirksamkeit teilweise wieder zurück. Eine schnelle Dekomprimierung hatte dagegen zur Folge, daß das Enzym vollständig inaktiv blieb. Der allmähliche Verlust der Wirksamkeit der Cholesterin-Oxidase während der Inkubation könnte sich nach Deutung der Forscher aus folgenden Gründen einstellen: Einerseits wird vermutet, daß es beim Enzym aufgrund der Maskierung zu einer allmählich erfolgenden Konformationsänderung kommt, welche einen nachteiligen Effekt auf die Funktionsfähigkeit des aktiven Zentrums hat. Andererseits wird gemutmaß, daß die Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactantmoleküle mit der Zeit eine reversible Anhaftung am Biokatalysator eingehen, was zu dessen Inaktivierung führt. Holmes [256] und Mitarbeiter stellten bei den von ihnen durchgeführten enzymatisch katalysierten Reaktionen in mizellären Lösungen ( $W_0 = 10$ ;  $c_{\text{Puffer}} = 0,1 \text{ mol/L}$ ) in flüssigem Kohlendioxid ( $p = 450 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 20^\circ\text{C}$ ) keinen inhibitorischen Effekt des benützten Tensids fest. Die Forscher beobachteten absorptionsspektrophotometrisch die Hydrolyse von p-Nitrophenylbutyrat, katalysiert durch eine Lipase aus *Chromobacterium viscosum*, und die Peroxidation von Linolsäure zu 13-Hydroperoxyoctadecadiensäure unter der Katalyse einer Lipooxygenase aus *Sojabohnen* (siehe Punkt II.5.3.3). Zur Erzeugung der Tensidaggregate diente das Surfactant di-HCF4 ( $c_{\text{Tensid}} = 30 \text{ mmol/L}$ ). Dieses ist ein fluoriertes Analogon (siehe Punkt II.4.4) der amphiphilen Substanz Aerosol-OT (siehe Punkt II.4.3), welche häufig in organischen Lösungsmitteln zur Ausbildung mizellärer Systeme verwendet wird und welche in der Regel eine gute Verträglichkeit mit Enzymen aufweist.

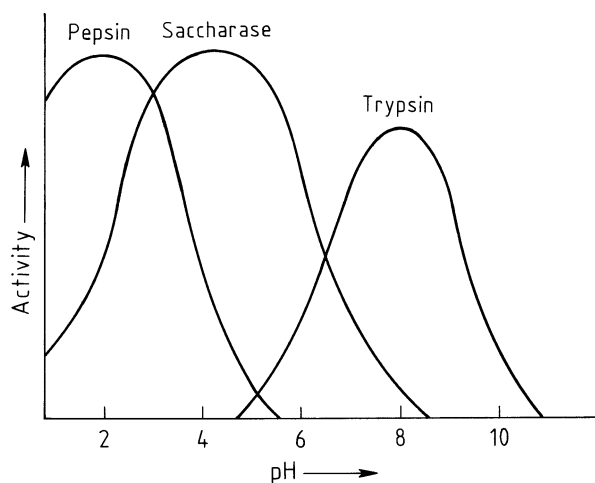
Die Aktivität von Biokatalysatoren ist nicht zuletzt auch vom pH-Wert der umgebenden wäßrigen Phase abhängig (siehe Punkt II.5.3.4.3). Um diesbezüglich optimale Bedingungen zu schaffen, werden Puffersubstanzen verwendet, die selbst wiederum als Effektoren auf Enzyme einwirken können. Eine gute biologische Verträglichkeit weisen zum Beispiel die Verbindungen MES und HEPES auf.

#### II.5.3.4.3 pH-Wert

Der pH-Wert der umgebenden Wasserphase ist ein weiterer Faktor, der einen bedeutenden Einfluß auf die Aktivität von Enzymen hat. Dies begründet sich folgendermaßen: Die Biokatalysatoren tragen an ihrer Oberfläche zahlreiche Gruppen (z. B.  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ), die abhängig von der einwirkenden Konzentration an Hydroniumionen protoniert oder deprotoniert werden können. Der pH-Wert der umgebenden wäßrigen Phase bestimmt somit über die Anzahl und die Art der von einem Enzym getragenen ionischen Ladungen, durch welche die Tertiärstruktur der globulären Proteine bedeutend beeinflusst wird. Je nach der folglich ausgebildeten Raumgestalt sind die Biokatalysatoren mehr oder weniger gut wirkungsfähig. Der Effekt des pH-Werts auf die Aktivität eines jeden einzelnen Enzyms ist dabei individuell verschieden. Jeder Biokatalysator ist durch einen speziellen pH-Bereich charakterisiert, in dem er seine Wirksamkeit gut entfalten kann. Der pH-Wert, bei dem ein Enzym seine höchste Aktivität aufweist, wird als pH-Optimum bezeichnet. Abbildung II.24 zeigt an drei Beispielen, wie

unterschiedlich die Wirkungsfähigkeit verschiedener Enzyme vom pH-Wert der umgebenden Wasserphase abhängig sein kann.

Abbildung II.24: Veranschaulichung der unterschiedlichen Abhängigkeit der Aktivität verschiedener Enzyme vom pH-Wert der umgebenden wäßrigen Phase anhand dreier Beispiele (Pepsin, Saccharase, Trypsin) [355].



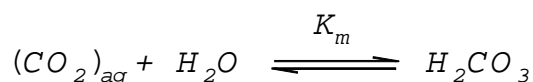
Das pH-Optimum der meisten Enzyme liegt in einem Bereich zwischen 5 und 7 [355, 369]. Nur sehr wenige Biokatalysatoren sind in einem stark sauren oder stark basischen Milieu aktiv. Extreme Werte für pH-Optima liegen mit 1,5 für das Verdauungsenzym Pepsin und mit 10,5 für die alkalische Phosphatase vor [355]. Lipasen entfalten ihre größte Wirksamkeit in einem gemäßigten pH-Bereich zwischen 5 und 9 [77].

Um aktiv sein zu können, müssen Biokatalysatoren durch Wasser solvatisiert sein (siehe Punkt II.5.3.4.4). Eine Phase reinen Wassers, die unter hohem Druck (z. B. 100 bar) im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid steht, ist aber ziemlich stark kohlensäuer ( $pH \approx 3$ ), so daß in einer Umgebung dieser Art nur noch mit sehr wenigen Enzymen gearbeitet werden kann. Durch die Verwendung geeigneter Puffersubstanzen (z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , HEPES, BES, MES) ist es jedoch möglich, den pH-Wert der wäßrigen Phase auf ein gemäßigtes Niveau anzuheben ( $5 < pH < 7$ ) [370]. Infolgedessen wird ein sehr viel größeres Spektrum an Biokatalysatoren einsetzbar, zumindest was die Beschränkung durch den Einfluß des pH-Werts anbelangt. In den folgenden Punkten sei genauer auf die zuletzt angerissenen Sachverhalte eingegangen (siehe die Punkte II.5.3.4.3.1 und II.5.3.4.3.2).

#### II.5.3.4.3.1 Reines Wasser im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid

Zur Abschätzung des pH-Wertes in den Wasserkernen der inversen Tensidaggregate eines mizellären w/c-Systems in Abhängigkeit vom Druck sei ein Modell verwendet. Es soll eine Phase reinen Wassers betrachtet werden, die im Kontakt mit purem komprimierten Kohlendioxid steht. Weder ein Surfactant noch eine Puffersubstanz seien zugegen. Überdies sollen jeweils alle relevanten Gleichgewichtszustände erreicht sein.

Eine Wasserphase, die mit komprimiertem Kohlendioxid in Kontakt steht, beinhaltet eine gewisse Menge gelöster Kohlendioxid-Moleküle  $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$ . Zusammen mit dem Solvens Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) können diese reversibel zu Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) reagieren.



Für die Gleichgewichtskonstante  $K_m$  dieser Reaktion gilt nach Einbeziehung der konstanten Wasserkonzentration [371]:

$$K_m = \frac{[H_2CO_3]}{[(CO_2)_{aq}]} \quad \text{Gl. II.9}$$

Bei einer Temperatur von 25 °C beläuft sich der Wert von  $K_m$  auf  $1,58 \cdot 10^{-3}$  [371]. Die Schwierigkeit, in der wäßrigen Lösung zwischen gelöstem Kohlendioxid  $(CO_2)_{aq}$  und Kohlensäure  $(H_2CO_3)$  zu unterscheiden, und die Tatsache, daß immer nur sehr wenig Kohlensäure in der Wasserphase zugegen ist, haben zur Einführung einer Größe zu Berechnungszwecken geführt, die als effektive Kohlensäurekonzentration  $[H_2CO_3^*]$  bezeichnet wird [371]. Sie ist definiert zu:

$$[H_2CO_3^*] = [(CO_2)_{aq}] + [H_2CO_3] \quad \text{Gl. II.10}$$

Aus den Gleichungen II.9 und II.10 läßt sich folgern:

$$[H_2CO_3^*] = (1 + K_m) \cdot [(CO_2)_{aq}] \quad \text{Gl. II.11}$$

Weil  $K_m \ll 1$ , kann gut genähert werden:

$$[H_2CO_3^*] = [(CO_2)_{aq}] \quad \text{Gl. II.12}$$

Der Molenbruch  $x_{CO_2}$  für das in der Wasserphase gelöste Kohlendioxid  $(CO_2)_{aq}$  kann nach dem Henry'schen Gesetz [487] aus dem Produkt der betreffenden Henrykonstante  $K_{H,CO_2}$  und dem Partialdruck  $p_{CO_2}$  von Kohlendioxid, welcher im betrachteten Modell dem Systemdruck  $p$  entspricht, berechnet werden. Für die gegebene Problemstellung läßt sich formulieren:

$$x_{CO_2} = K_{H,CO_2} \cdot p \quad \text{Gl. II.13}$$

Die Konzentration des im Wasser gelösten Kohlendioxids  $[(CO_2)_{aq}]$  läßt sich aus dem Produkt des Molenbruchs  $x_{CO_2}$  und der Gesamtkonzentration aller in der Wasserphase vorhandenen Spezies errechnen. Da die Anzahl der Wassermoleküle pro Volumenseinheit viel größer ist als die aller anderen Teilchen, läßt sich schreiben:

$$[(CO_2)_{aq}] = x_{CO_2} \cdot [H_2O] \quad \text{Gl. II.14}$$

Mit den Gleichungen II.13 und II.14 ergibt sich:

$$[(CO_2)_{aq}] = [H_2O] \cdot K_{H,CO_2} \cdot p \quad \text{Gl. II.15}$$

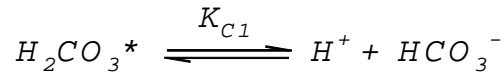
Die Henrykonstante  $K_{H,CO_2}$  läßt sich mit der Wasserkonzentration, die näherungsweise als konstant angesehen werden kann, zu einer neuen Konstante  $K_{H,CO_2}^I$  verrechnen. Es gelte:

$$K_{H,CO_2}^I = [H_2O] \cdot K_{H,CO_2} \quad \text{Gl. II.16}$$

Mit den Gleichungen II.12, II.15 und II.16 ergibt sich dann für die effektive Kohlensäurekonzentration  $[H_2CO_3^*]$  als Funktion des Systemdrucks  $p$ :

$$[H_2CO_3^*] = K'_{H,CO_2} \cdot p \quad \text{Gl. II.17}$$

Kohlendioxid ist eine mittelstarke zweiwertige Säure, die in zwei Stufen Protonen abspalten kann, wobei zuerst Hydrogencarbonat- ( $HCO_3^-$ ) und dann Carbonat-Ionen ( $CO_3^{2-}$ ) gebildet werden. Das erste Dissoziationsgleichgewicht kann mit Bezug auf die in der Wasserphase effektiv vorhandene Kohlensäure formuliert werden zu [371]:



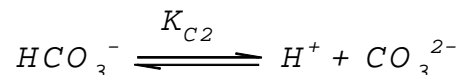
Für die Gleichgewichtskonstante  $K_{C1}$  dieser ersten Dissoziationsreaktion gilt:

$$K_{C1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} \quad \text{Gl. II.18}$$

Mit den Gleichungen II.17 und II.18 kann die Konzentration der Hydrogencarbonat-Ionen ( $HCO_3^-$ ) in Abhängigkeit von Systemdruck  $p$  formuliert werden zu:

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{C1} \cdot K'_{H,CO_2} \cdot p}{[H^+]} \quad \text{Gl. II.19}$$

Das zweite Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure läßt Carbonat-Ionen ( $CO_3^{2-}$ ) aus Hydrogencarbonat-Ionen ( $HCO_3^-$ ) entstehen. Es wird angeschrieben zu:



Für die Gleichgewichtskonstante  $K_{C2}$  dieser zweiten Dissoziationsreaktion gilt:

$$K_{C2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{Gl. II.20}$$

Mit den Gleichungen II.19 und II.20 kann für die Konzentration der Carbonat-Ionen ( $CO_3^{2-}$ ) folgende Abhängigkeit vom Systemdruck  $p$  hergeleitet werden:

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{C1} \cdot K_{C2} \cdot K'_{H,CO_2} \cdot p}{[H^+]^2} \quad \text{Gl. II.21}$$

Eine besonders wichtige Rechengrundlage für die Abschätzung der ins Auge gefaßten pH-Werte ist die Elektroneutralitätsbedingung, die in der mit Kohlendioxid druckbeaufschlagten wäßrigen Phase erfüllt sein muß. Sie lautet:

$$[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] \quad \text{Gl. II.22}$$

Die Hydroxidionenkonzentration läßt sich mit Hilfe des Ionenproduktes  $K_w$  für Wasser beschreiben zu:

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad \text{Gl. II.23}$$

Durch Einsetzen der Gleichungen II.19, II.21 und II.23 in die geltende Elektroneutralitätsbedingung (Gl. II.22) erhält man:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_{C1} \cdot K'_{H,CO_2} \cdot p}{[H^+]} + 2 \cdot \frac{K_{C1} \cdot K_{C2} \cdot K'_{H,CO_2} \cdot p}{[H^+]^2} \quad \text{Gl. II.24}$$

Mit Hilfe dieser Beziehung ist es möglich, die Protonenkonzentration  $[H^+]$  in der mit komprimiertem Kohlendioxid in Kontakt stehenden Wasserphase in Abhängigkeit vom Systemdruck  $p$  zu errechnen. Werte für die Konstanten  $K_w$ ,  $K'_{H,CO_2}$ ,  $K_{C1}$  und  $K_{C2}$ , deren Kenntnis dafür notwendig ist, können aus Tabelle II.6 für verschiedene Temperaturen entnommen werden. Die entsprechenden pH-Werte errechnen sich dann nach:

$$pH = -\log\left([H^+] \cdot \frac{L}{mol}\right) \quad \text{Gl. II.25}$$

$\Theta [^\circ C]$	10	15	20	25	30	35	40	45
$-\log\left(K_w \cdot \left(\frac{L}{mol}\right)^2\right)$	14,534	14,337	14,161	13,999	13,833	13,676	13,533	13,394
$-\log\left(K'_{H,CO_2} \cdot \frac{L \cdot atm}{mol}\right)$	1,27	1,33	1,41	1,47	1,53	1,59	1,64	1,68
$-\log\left(K_{C1} \cdot \frac{L}{mol}\right)$	6,464	6,419	6,381	6,352	6,327	6,309	6,298	6,290
$-\log\left(K_{C2} \cdot \frac{L}{mol}\right)$	10,490	10,430	10,377	10,329	10,290	10,250	10,220	10,195

Tabelle II.6: Werte der Gleichgewichtskonstanten, die für die Berechnung des pH-Werts einer mit komprimiertem Kohlendioxid in Kontakt stehenden Wasserphase benötigt werden, bei verschiedenen Temperaturen [372].

Aus mehreren Gründen sind die nach der dargestellten Weise ermittelbaren pH-Werte nicht vollkommen exakt. Dies begründet sich vor allem dadurch, daß keine Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden und daß die bestehende Abhängigkeit der Konstanten  $K_w$ ,  $K'_{H,CO_2}$ ,  $K_{C1}$  und  $K_{C2}$  von der Ionenstärke außer acht gelassen wird. Auf die Herleitung einer genaueren Bestimmungsmethode für die pH-Werte wird hier wegen der Komplexität der Zusammenhänge jedoch verzichtet. Bezüglich der Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten [137, 370, 372-376] und der Ionenstärke-Abhängigkeit [372] der Gleichgewichtskonstanten sei vielmehr auf die einschlägige Literatur verwiesen. Der vorgeführte Berechnungsweg ist aber auf jeden Fall dazu geeignet, Daten zu bestimmen, die eine gute Vorstellung davon ver-

mitteln können, wie sich der pH-Wert in einer Wasserphase, die in Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid steht, in Abhängigkeit vom Systemdruck  $p$  verhält.

Abbildung II.25 zeigt zum Beispiel die pH-Entwicklung bei einer Temperatur von 25 °C, wenn der Druck bis auf 500 bar gesteigert wird. Ausgehend von einem Zustand völliger Abwesenheit von Kohlendioxid ( $\text{pH}=7$ ) genügt eine Druckbeaufschlagung mit Kohlendioxid von nur einem Bar, um den pH-Wert der Wasserphase um mehr als drei Einheiten bis auf 3,91 abzusinken. Auf folgende Drucksteigerungen hin kommt es zu weiteren pH-Absenkungen, die jedoch in zunehmendem Maße schwächer ausfallen. Der pH-Wert errechnet sich bei 2 bar zu 3,76, bei 5 bar zu 3,56, bei 10 bar zu 3,41, bei 25 bar zu 3,21, bei 50 bar zu 3,06, bei 100 bar zu 2,91, bei 250 bar zu 2,71 und bei 500 bar zu 2,56. Während die Kurve bei sehr niedrigen Drücken äußerst steil verläuft, zeigt sie sich im höheren Druckbereich als immer flacher werdend.

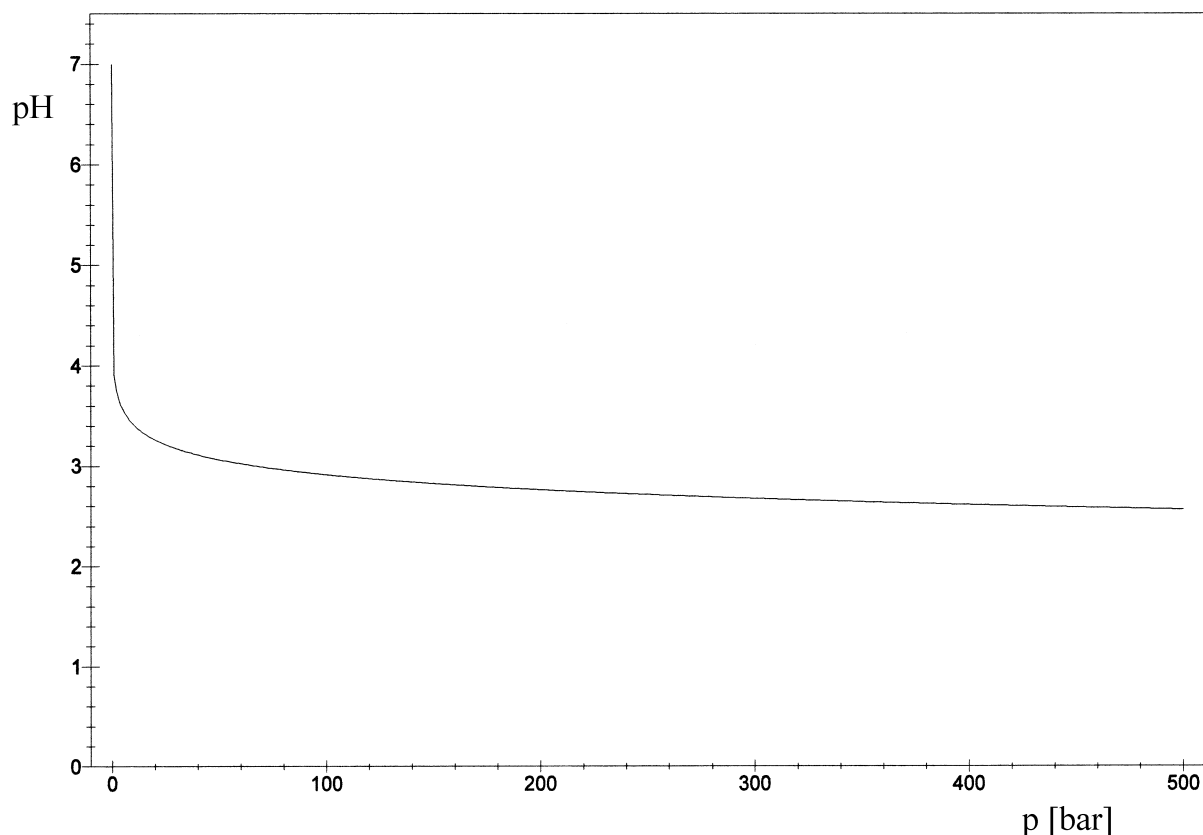


Abbildung II.25: Berechnete pH-Werte für eine Wasserphase, die im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid steht, in Abhängigkeit vom Druck bei einer Temperatur von 25 °C.

Im Folgenden seien einige Vergleiche der Rechenergebnisse mit Literaturdaten angestellt. Toews [377] und Mitarbeiter bestimmten experimentell nach einer absorptionsspektroskopischen Methode die pH-Werte in einer Wasserphase, die im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid stand, bei verschiedenen Temperaturen und unterschiedlichen Drücken. In Tabelle II.7 sind die von ihnen bei 25 °C erhaltenen Meßergebnisse ( $\text{pH}_{\text{exp}}$ ) den entsprechenden errechneten Daten ( $\text{pH}_{\text{ber}}$ ) gegenübergestellt. Zudem sind die prozentualen relativen Abweichungen der theoretisch bestimmten Werte von den experimentell ermittelten aufgeführt. Man erkennt, daß bei 152 bar eine vollkommene Übereinstimmung besteht, und daß die errechneten Daten dazu neigen, bei niedrigeren Drücken etwas zu hoch und bei höheren Drücken etwas zu niedrig zu sein. Trotzdem passen die nach der in dieser Arbeit beschriebenen Methode errechneten pH-Werte wesentlich besser zu den Meßergebnissen als die von Toews [377] und

Mitarbeitern selbst bestimmten theoretischen Daten, die alle um ca. 8 % bis ca. 10 %<sup>11</sup> zu hoch liegen.

$p$ [bar]	$pH_{ber}$ (Quelle: diese Arbeit)	$pH_{exp}$ (Quelle: [377])	rel. Abw. [%]
71	2,99	2,83	5,7
81	2,96	2,82	4,7
101	2,91	2,83	2,8
152	2,82	2,82	0,0
203	2,76	2,80	1,4

Tabelle II.7: Vergleich der berechneten pH-Werte ( $pH_{ber}$ ) mit experimentell bestimmten Daten ( $pH_{exp}$ ) aus der Literatur ( $\Theta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Holmes [256] und Mitarbeiter bestimmten die pH-Werte in den dispergierten Wassertröpfchen einer durch di-HCF4 stabilisierten mizellären Lösung ( $c_{Tensid} = 30\text{ mmol/L}$ ;  $W_0 = 10$ ) in flüssigem Kohlendioxid auf absorptionsspektroskopischem Wege bei verschiedenen Temperaturen und Drücken. Es bestätigte sich, daß die Acidität der Wasserphase sich parallel zur Dichte von Kohlendioxid verhält. Zu einer Zunahme kommt es in beiden Fällen auf eine isotherme Drucksteigerung oder eine isobare Temperaturniedrigung hin. Bei einer gleichbleibenden Temperatur von  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  verringerte sich der gemessene pH-Wert von 3,26 auf 3,15<sup>12</sup>, als der Druck von 350 bar auf 500 bar erhöht wurde (siehe Abb. II.26a). Auf eine Absenkung der Temperatur von  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  bei einem konstanten Druck von 450 bar nahm der pH-Wert von 3,30 auf 3,21<sup>12</sup> ab (siehe Abb. II.26b). Bei der Temperatur  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  und bei einem Druck von 450 bar bestimmten die Forscher experimentell einen pH-Wert von 3,28<sup>12</sup> in den dispergierten Wassertröpfchen der durch di-HCF4 stabilisierten mizellären Lösung (siehe Abb. II.26b). Nach der unter diesem Punkt beschriebenen Methode errechnet sich für das betrachtete Modellsystem unter den entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen ein pH-Wert von 2,59. Die große relative Abweichung vom experimentellen Ergebnis von 21,0 % kann einerseits vielleicht darauf zurückgeführt werden, daß in die Kalkulation keine Aktivitätskoeffizienten einfließen und daß die Ionenstärkeabhängigkeit der Konstanten  $K_w$ ,  $K'_{H,CO_2}$ ,  $K_{C1}$  und  $K_{C2}$  nicht berücksichtigt wird. Dafür spricht auch, daß der errechnete Wert tiefer liegt. Eine Tendenz dieser Art wurde bereits bei dem obigen Vergleich mit den Meßergebnissen von Toews [377], die sich nicht auf ein mizelläres System beziehen, bei Drücken größer als ca. 152 bar festgestellt. Andererseits könnten es die im Vergleich zum Modellsystem anderen Umgebungsbedingungen in den Wasserpools der inversen Mizellen sein, die für eine gewisse Steigerung des pH-Werts sorgen. Für diese Erklärung gibt es eine Bekräftigung durch einen Artikel von Niemeyer [378] und Mitarbeitern. Unter Anwendung einer fluoreszenzspektroskopischen Methode bestimmten die Forscher experimentell einen pH-Wert zwischen 3,1 und 3,5 für die dispergierte Wasserphase von mizellären Lösungen und Mikroemulsionen ( $10 \leq W_0 \leq 20$ ) in überkritischem Kohlendioxid ( $103\text{ bar} \leq p \leq 207\text{ bar}$ ;  $\Theta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), die durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensid (PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 1,4 Gew.-%,  $M = 740\text{ g/mol}$ ) stabilisiert waren. Nach einem Berechnungsverfahren, das dem unter diesem Punkt beschriebenen sehr ähnlich ist, kalkultierten sie, daß eine wäßrige Phase unter den

<sup>11</sup> Aus Abbildung 3 in [377] ausgelesen.

<sup>12</sup> Aus Abbildung 3 in [256] ausgelesen (siehe Abb. II.26).



gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen einen pH-Wert zwischen 2,8 und 3,0 haben sollte. Die Diskrepanz zu den experimentell bestimmten Werten führten sie darauf zurück, daß sich das Wasser innerhalb der inversen Mizellen nicht in gleicher Weise mit Kohlendioxid sättigen kann wie unter gewöhnlichen Bedingungen. Es wurde angenommen, daß die Mizellstrukturen eine Barriere gegenüber der Aufnahme von Kohlendioxid in die dispergierte Wasserphase darstellen, was zu einer Steigerung des pH-Werts um bis zu 0,5 Einheiten führt. Hier muß kritisch angemerkt werden, daß die Forscher Rechenungenauigkeiten nicht ins Kalkül zogen.

Was ganz sicher ausgesagt werden kann, ist, daß eine Wasserphase, die im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid steht, schon ab einem relativ geringen  $\text{CO}_2$ -Druck einen pH-Wert von  $\sim 3$  annimmt (siehe Abbildung II.25). Unter diesen ausgeprägt sauren Bedingungen zeigen nur mehr sehr wenige Enzyme eine merkliche Aktivität. Es gibt nur wenige Ausnahmen, wie zum Beispiel die Verdauungsenzyme Pepsin und Gastricsin [369]. Daß komprimiertes Kohlendioxid Wasserphasen sauer macht, ist, zumindest was die Durchführung biokatalytischer Prozesse in mizellären Systemen anbelangt, ein großer Nachteil dieses Mediums.

#### II.5.3.4.3.2 Pufferlösungen im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid

Eine Voraussetzung dafür, daß eine größere Anzahl verschiedener Enzyme in mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid eingesetzt werden kann, ist, daß in den Wasserpools der inversen Tensidaggregate gemäßigte pH-Bedingungen vorliegen. Es zeigte sich, daß dies mit Hilfe des Einsatzes von Pufferlösungen erreicht werden kann. Die bislang umfangreichsten Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden von Holmes [256, 370] und Mitarbeitern durchgeführt.

In Mikroemulsionen ( $W_0 = 20$ ) in überkritischem Kohlendioxid, welche durch ein  $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ -Surfactant (3 Gew.-%,  $M_w = 672 \text{ g/mol}$ ) stabilisiert waren, und in zweiphasigen Wasser/ $\text{CO}_2$ -Vergleichssystemen experimentierten die Forscher mit wäßrigen Lösungen der Puffersubstanzen CAPS, HEPES, TES, BES, MES, Tricine,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und mit Natriumhydroxid-Lösungen ( $p = 345 \text{ bar}$ ,  $\Theta = 35^\circ\text{C}$ ) [370]. Mit einer absorptionsspektrophotometrischen Methode wurden unter anderem die Effekte der Pufferkonzentration und des Puffertyps auf den pH-Wert in der jeweiligen wäßrigen Phase untersucht. Es ergab sich, daß schon mit relativ niedrigen Pufferkonzentrationen eine Erhöhung des pH-Werts zwischen 2 und 2,5 pH-Einheiten erreicht werden kann. Weitere pH-Steigerungen erfordern dagegen wegen der großen Ausgleichskapazität des Kohlendioxid/Hydrogencarbonat-Gleichgewichts den Einsatz beträchtlicher Puffersubstanzmengen. Als zum Beispiel HEPES- und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen, die sich als besonders effektiv erwiesen, mit einer Molalität von jeweils 0,25 mol/kg in der w/c-Mikroemulsion dispergiert wurden, stellte sich in den Wassertröpfchen ein pH-Wert von 5,53 bzw. 5,68 ein. In Abwesenheit einer Puffersubstanz liegt dieser dagegen zwischen 3 und 3,2. Auf Steigerungen der Konzentrationen der HEPES- und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen auf 1,2 mol/kg bzw. 0,5 mol/kg erhöhten sich die pH-Werte dann nur mehr um 0,62 bzw. 0,22 Einheiten bis auf 6,15 bzw. 5,90. Mikroemulsionen, in welchen Lösungen dieser Puffersubstanzen mit noch höheren Molalitäten enthalten sind, lassen sich nicht herstellen, so daß eine weitere Pufferung damit nicht mehr möglich ist. Eine maximale pH-Steigerung bis auf einen Wert von 6,86 wurde mit einer Natriumhydroxidlösung der Konzentration 1,5 mol/kg erzielt, wobei das mizelläre w/c-System gerade noch seine Transparenz behielt. Ein besonders interessantes Resultat ergibt sich aus dem Vergleich der pH-Werte, welche für die dispergierten Wassertröpfchen der Mikroemulsionen und die wäßrige Phase der entsprechenden Wasser/ $\text{CO}_2$ -Vergleichssysteme experimentell be-

stimmt wurden. In der Regel liegen die pH-Daten für die Wasserpools der inversen Tensidaggregat merklich höher als die für die korrespondierende kontinuierliche Wasserphase. Die größte pH-Differenz ergab sich für eine MES-Pufferlösung der Konzentration 1,0 mol/kg. Sie betrug 0,27 pH-Einheiten. Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten ist der sogenannte „Pooleffekt“, der in Mikroemulsionen ab einer gewissen Puffer-Mindestkonzentration zum Tragen kommt. Der Wasserpool in einer inversen Mizelle kann in einen peripheren („interfacial water“ oder „bound water“) und einen zentralen („bulk water“) Bereich untergliedert werden (siehe Punkt II.4.2). In der äußeren Region befinden sich Wassermoleküle, die eng an die ionischen Kopfgruppen der Tenside assoziiert sind. Bei PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Amphiphilen können fünf bis sechs gebundene Wasserteilchen pro Carboxylatgruppe angenommen werden. Die Lösekraft des Wassers im Grenzflächenbereich für die Puffersubstanzen ist aufgrund des Einflusses der Kopfgruppen der Tenside stark herabgesetzt. Geht man davon aus, daß sie nur durch das Wasser im zentralen Kern des Pools gelöst werden, dann ergibt sich dort eine lokal erhöhte Pufferkonzentration. Bei einem  $W_0$ -Wert von 20 liegt zum Beispiel eine Steigerung um das 1,3fache vor. Als Folge dieser Erhöhung der Pufferkonzentration resultiert der merklich höhere pH-Wert, der im Vergleich zu den korrespondierenden Wasser/CO<sub>2</sub>-Systemen für die w/c-Mikroemulsionen ermittelt wurde. Er wirkt auf alle Stoffe ein, die im Zentralbereich der inversen Mizellen gelöst sind.

Holmes [256] und Mitarbeiter beschäftigten sich auch damit, die pH-Werte in der dispergierten Wasserphase von mizellären Lösungen ( $W_0 = 10$ ) in flüssigem Kohlendioxid, welche durch di-HCF<sub>4</sub> stabilisiert waren, bei verschiedenen Temperaturen und Drücken ( $15\text{ °C} \leq \Theta \leq 30\text{ °C}$ ;  $350\text{ bar} \leq p \leq 500\text{ bar}$ ) unter Anwendung einer absorptionsspektrophotometrischen Methode zu bestimmen. Die Abbildungen II.26a und II.26b zeigen, welche Resultate sich in der Abwesenheit und der Gegenwart der Puffersubstanz MES<sup>13</sup> (Natriumsalz der 2-(N-Morpholino)-ethansulfonsäure) ergaben.

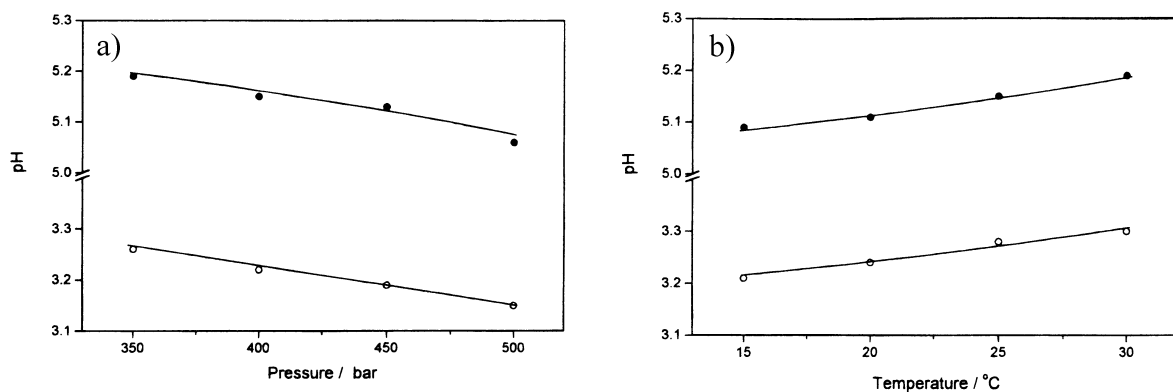
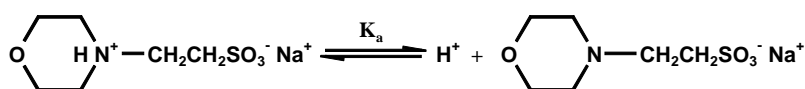


Abbildung II.26: Gemessene pH-Werte in der dispergierten Wasserphase einer durch di-HCF<sub>4</sub> stabilisierten mizellären Lösung ( $W_0 = 10$ ) in komprimiertem Kohlendioxid in der Abwesenheit (○) und der Gegenwart (●) der Puffersubstanz MES ( $c_{\text{Puffer}} = 0,1\text{ mol/L}$ ) [256]:

a) Effekt des Drucks bei 20 °C; b) Effekt der Temperatur bei 450 bar.

<sup>13</sup>

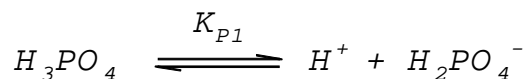


$$-\log\left(K_a \cdot \frac{L}{\text{mol}}\right) = 6,15 \quad d\left(-\log\left(K_a \cdot \frac{L}{\text{mol}}\right)\right)/dT = -0,011 \quad [370]$$

Mit der angewandten Pufferkonzentration von 0,1 mol/L ließen sich die pH-Werte in den Wassertanks gegenüber dem entsprechenden ungepufferten Zustand um jeweils 1,9 Einheiten steigern. Bei Veränderungen von Druck und Temperatur verhält sich die Acidität der Pufferlösung in den inversen Mizellen in gleicher Weise wie bei Wasser, nämlich parallel zur Dichte von Kohlendioxid. Auf eine isotherme Drucksteigerung oder eine isobare Temperaturerniedrigung hin sinkt der pH-Wert. Bezüglich der MES-Pufferlösung der Konzentration 0,1 mol/L verringerte er sich bei einer konstanten Temperatur von 20 °C von 5,19 auf 5,06<sup>14</sup>, als der Druck von 350 bar auf 500 bar erhöht wurde (siehe Abb. II.26a). Auf eine Absenkung der Temperatur von 30 °C auf 15 °C bei einem konstanten Druck von 450 bar nahm er von 5,19 auf 5,09<sup>14</sup> ab (siehe Abb. II.26b). Was eine weitere Erhöhung des pH-Werts anbelangt, läßt sich feststellen, daß dieser in einer Wasserphase, die mit komprimiertem Kohlendioxid in Kontakt stand, linear mit der MES-Pufferkonzentration von 5,2 bei 0,1 mol/L bis auf 6,0 bei 0,5 mol/L gesteigert werden konnte ( $\Theta = 20\text{ °C}$ ;  $p = 450\text{ bar}$ ). In den Wassertanks der durch di-HCF<sub>4</sub> stabilisierten inversen Mizellen ist dies dagegen in ähnlicher Weise nicht möglich, da die mizelläre Lösung bei MES-Konzentrationen deutlich oberhalb von 0,1 mol/L instabil wird [370]. Mikroemulsionen ( $W_0 = 20$ ) in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 35\text{ °C}$ ;  $p = 345\text{ bar}$ ), welche durch PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Tenside (3 Gew.-%,  $M_w = 672\text{ g/mol}$ ) ausgebildet werden, können die Puffersubstanz in der dispergierten Wasserphase aber bis zu einer Molalität von 1,0 mol/kg aufnehmen, was zur Einstellung eines pH-Werts von 5,76 in den Wassertanks führt [370]. Das Natriumsalz der 2-(N-Morpholino)-ethansulfonsäure (MES) zeichnet sich dadurch aus, daß es eine sehr gute biologische Verträglichkeit aufweist. Es wurde auch in den meisten Versuchen mit Enzymen in komprimiertem Kohlendioxid, die in dieser Arbeit beschrieben sind, als Puffersubstanz benützt.

Eine theoretische Abschätzung des pH-Werts einer gepufferten dispergierten wäßrigen Phase eines mizellären w/c-Systems in Abhängigkeit vom Druck sei am Beispiel der Verwendung von Phosphatpuffern ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) gegeben. Als Modell soll eine tensidfreie Pufferlösung, die im Kontakt mit purem komprimiertem Kohlendioxid steht, benützt werden. Alle relevanten Gleichgewichtszustände seien jeweils erreicht.

Das Lösen von Phosphatsalzen in einer Wasserphase führt dazu, daß dort eine gewisse Menge Phosphorsäure ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) gebildet wird, welche im Gleichgewicht mit ihren verschiedenen Dissoziationsprodukten steht. Durch die erste Protonenabspaltung läßt die dreibasige mittelstarke Säure Dihydrogenphosphat-Ionen ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) entstehen:



Für die Gleichgewichtskonstante  $K_{p1}$  dieser Dissoziationsreaktion gilt:

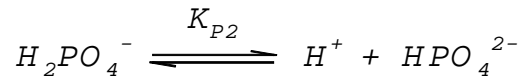
$$K_{p1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \quad \text{Gl. II.26}$$

Eine einfache Umformung dieser Beziehung ergibt für die Konzentration der Dihydrogenphosphat-Ionen ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) folgenden Ausdruck:

<sup>14</sup> Aus Abbildung 3 in [256] ausgelesen (siehe Abb. II.26).

$$[H_2PO_4^-] = \frac{K_{p1} \cdot [H_3PO_4]}{[H^+]} \quad \text{Gl. II.27}$$

Das zweite Dissoziationsgleichgewicht der Phosphorsäure läßt Hydrogenphosphat-Ionen ( $HPO_4^{2-}$ ) aus Dihydrogenphosphat-Ionen ( $H_2PO_4^-$ ) entstehen. Es wird angeschrieben zu:



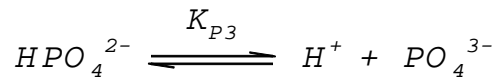
Für die Gleichgewichtskonstante  $K_{p2}$  dieser zweiten Dissoziationsreaktion gilt:

$$K_{p2} = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad \text{Gl. II.28}$$

Mit den Gleichungen II.27 und II.28 kann die Konzentration der Hydrogenphosphat-Ionen ( $HPO_4^{2-}$ ) ausgedrückt werden durch:

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot [H_3PO_4]}{[H^+]^2} \quad \text{Gl. II.29}$$

Im dritten Dissoziationsgleichgewicht der Phosphorsäure werden Phosphat-Ionen ( $PO_4^{3-}$ ) aus Hydrogenphosphat-Ionen ( $HPO_4^{2-}$ ) gebildet. Es lautet:



Für die Gleichgewichtskonstante  $K_{p3}$  dieser dritten Dissoziationsreaktion gilt:

$$K_{p3} = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \quad \text{Gl. II.30}$$

Mit den Gleichungen II.29 und II.30 läßt sich die Konzentration der Phosphat-Ionen ( $PO_4^{3-}$ ) ausdrücken durch:

$$[PO_4^{3-}] = \frac{K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot K_{p3} \cdot [H_3PO_4]}{[H^+]^3} \quad \text{Gl. II.31}$$

Für die analytische Phosphatpufferkonzentration  $a$  gilt:

$$a = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \quad \text{Gl. II.32}$$

Nach Einsetzen der Gleichungen II.27, II.29 und II.31 in diese Beziehung (Gl. II.32) und einer anschließenden einfachen Umformung ergibt sich für die Konzentration der in der Was-serphase vorliegenden undissoziierten Phosphorsäure:

$$[H_3PO_4] = \frac{a}{1 + \frac{K_{P1}}{[H^+]} + \frac{K_{P1} \cdot K_{P2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{P1} \cdot K_{P2} \cdot K_{P3}}{[H^+]^3}} \quad \text{Gl. II.33}$$

Die Elektroneutralitätsbedingung für eine wäßrige Phosphatpufferlösung, die im Kontakt mit reinem komprimierten Kohlendioxid steht, lautet:

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [H_2PO_4^-] + 2 \cdot [HPO_4^{2-}] + 3 \cdot [PO_4^{3-}] \quad \text{Gl. II.34}$$

Durch Verwenden der Gleichungen II.23, II.19, II.21, II.27, II.29, II.31 und II.33 mit dieser Beziehung (Gl. II.34) kann hergeleitet werden:

$$\begin{aligned} [H^+] + [Na^+] &= \frac{K_W}{[H^+]} + \left( \frac{K_{C1}}{[H^+]} + 2 \cdot \frac{K_{C1} \cdot K_{C2}}{[H^+]^2} \right) \cdot K_{H,CO_2} \cdot p \\ &+ \frac{\left( \frac{K_{P1}}{[H^+]} + 2 \cdot \frac{K_{P1} \cdot K_{P2}}{[H^+]^2} + 3 \cdot \frac{K_{P1} \cdot K_{P2} \cdot K_{P3}}{[H^+]^3} \right) \cdot a}{1 + \frac{K_{P1}}{[H^+]} + \frac{K_{P1} \cdot K_{P2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{P1} \cdot K_{P2} \cdot K_{P3}}{[H^+]^3}} \end{aligned} \quad \text{Gl. II.35}$$

Für die Zusammensetzung der verwendeten Pufferlösung sei die Verhältnissgröße  $\nu$  eingeführt. Bezüglich eines  $Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4$ -Puffers gelte:

$$\nu = \frac{n(Na_2HPO_4)}{n(NaH_2PO_4)} \quad \text{Gl. II.36}$$

Hierin sind  $n(Na_2HPO_4)$  und  $n(NaH_2PO_4)$  die Stoffmengen von Dinatriumhydrogenphosphat und Natriumdihydrogenphosphat, die bei der Herstellung der Pufferlösung eingesetzt wurden. Für die Konzentration der Natrium-Ionen in einem  $Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4$ -Puffer gilt dann in Abhängigkeit von der analytischen Pufferkonzentration:

$$[Na^+] = a \cdot \frac{(2 \cdot \nu + 1)}{(\nu + 1)} \quad \text{Gl. II.37}$$

In Bezug auf einen  $Na_3PO_4 / Na_2HPO_4$ -Puffer gelte:

$$\nu = \frac{n(Na_3PO_4)}{n(Na_2HPO_4)} \quad \text{Gl. II.38}$$

Hierin sind  $n(Na_3PO_4)$  und  $n(Na_2HPO_4)$  die Stoffmengen von Trinatriumphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat, die bei der Herstellung der Pufferlösung verwendet wurden. Für die Konzentration der Natrium-Ionen in einem  $Na_3PO_4 / Na_2HPO_4$ -Puffer gilt dann in Abhängigkeit von der analytischen Pufferkonzentration:

$$[Na^+] = a \cdot \frac{(3 \cdot \nu + 2)}{(\nu + 1)} \quad \text{Gl. II.39}$$

Setzt man entsprechend der betreffenden Pufferlösung die richtige Formel (Gl. II.37 oder Gl. II.39) für die Konzentration der Natrium-Ionen in Gleichung II.35 ein, so läßt sich mit Kenntnis der analytischen Pufferkonzentration  $a$ , der Verhältnisgröße  $\nu$  und aller relevanter Konstanten unter Zuhilfenahme eines geeigneten Computerprogrammes (z. B.: Maple V Release 4) die Protonenkonzentration in Abhängigkeit vom Systemdruck  $p$  errechnen. Werte für  $K_w$ ,  $K'_{H,CO_2}$ ,  $K_{C1}$  und  $K_{C2}$  sowie für  $K_{p1}$  und  $K_{p2}$  bei verschiedenen Temperaturen können den Tabellen II.6 und II.8 entnommen werden. Die Konstante  $K_{p3}$  war in der Literatur nur für 25 °C auffindbar. Sie sei deswegen als temperaturunabhängig angenommen. Tabelle II.8 enthält auch den Wert für  $K_{p3}$ . Aus den nach Gleichung II.35 errechneten Protonenkonzentrationen lassen sich nach Gleichung II.25 die zugehörigen pH-Werte bestimmen.

$\Theta [^\circ C]$	10	15	20	25	30	35	40	45
$-\log \left( K_{p1} \cdot \frac{L}{mol} \right)$	2,088	2,107	2,127	2,148	2,171	2,196	2,224	2,251
$-\log \left( K_{p2} \cdot \frac{L}{mol} \right)$	7,254	7,230	7,213	7,198	7,190	7,185	7,182	7,181
$-\log \left( K_{p3} \cdot \frac{L}{mol} \right)$	—	—	—	12,325	—	—	—	—

Tabelle II.8: Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure bei verschiedenen Temperaturen [396, 379].

Abbildung II.27 zeigt zum Beispiel, welche pH-Verläufe für einen im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid stehenden  $Na_3PO_4 / Na_2HPO_4$ - und einen  $Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4$ -Puffer bei einer Temperatur von 35 °C und für Drücke bis zu 500 bar errechnet werden, wenn jeweils eine analytische Pufferkonzentration  $a$  von 0,5 mol/L und eine Verhältnisgröße  $\nu$  von 60 vorgegeben wird. In beiden Fällen sind die Kurven bei sehr niedrigen Drücken äußerst steil. Mit steigendem Druck zeigen sie sich jedoch als immer flacher werdend, und schon relativ bald verlaufen sie fast waagerecht. Der  $Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4$ -Puffer weist bei völliger Abwesenheit von Kohlendioxid einen pH-Wert von 8,95 auf. Viele Enzyme, die im Säuren aktiv sind, werden in einem solchen Milieu noch nicht irreversibel geschädigt. Nach einer Druckbeaufschlagung von nur einem Bar ergibt sich bereits ein pH-Wert von 7,25. Auf weitere Drucksteigerungen hin fallen die pH-Absenkungen immer schwächer aus. Der pH-Wert errechnet sich bei 2 bar zu 7,05, bei 5 bar zu 6,76, bei 10 bar zu 6,51, bei 25 bar zu 6,16, bei 50 bar zu 5,88, bei 100 bar zu 5,59, bei 250 bar zu 5,19, bei 345 bar zu 5,06 und bei 500 bar zu 4,90. Gegenüber einer reinen Wasserphase, die bei einer Temperatur von 35 °C in Kontakt mit purem komprimierten Kohlendioxid steht, können im Druckbereich von 50 bar bis 500 bar pH-Steigerungen zwischen 2,78 und 2,30 pH-Einheiten festgestellt werden. Nun sei das Verhalten des  $Na_3PO_4 / Na_2HPO_4$ -Puffers betrachtet. Bei völliger Abwesenheit von Kohlendioxid liegt ein pH-Wert von 12,77 vor. Solche stark alkalischen Bedingungen können bei einer Vielzahl von Enzymen eine Denaturierung und damit einen unumkehrbaren Aktivitätsverlust hervorrufen. Eine Druckbeaufschlagung von nur einem Bar bewirkt eine drastische

pH-Absenkung um 5,08 Einheiten bis auf einen Wert von 7,69. Weitere Drucksteigerungen sind wieder zunehmend weniger effektiv. Der pH-Wert errechnet sich bei 2 bar zu 7,43, bei 5 bar zu 7,09, bei 10 bar zu 6,83, bei 25 bar zu 6,47, bei 50 bar zu 6,18, bei 100 bar zu 5,89, bei 250 bar zu 5,50, bei 345 bar zu 5,36 und bei 500 bar zu 5,20. Verglichen mit einer reinen Wasserphase, die bei einer Temperatur von 35 °C in Kontakt mit purem komprimiertem Kohlendioxid steht, liegen im Druckbereich von 50 bar bis 500 bar pH-Steigerungen zwischen 3,08 und 2,60 pH-Einheiten vor. Der  $\text{Na}_3\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Puffer ist somit unter den gegebenen Bedingungen und im betrachteten Intervall um eine pH-Differenz von 0,3 effektiver als die  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung. Trotz dieser etwas höheren Wirksamkeit ist er aber für das Arbeiten mit Enzymen nicht zu bevorzugen. Die Herstellung eines enzymhaltigen mizellären Systems in komprimiertem Kohlendioxid erfolgt nämlich für gewöhnlich so, daß zunächst eine wäßrige Pufferlösung, in welcher das Enzym aufgenommen ist, zusammen mit einem Tensid im Druckbehälter vorgelegt wird und daß dann die  $\text{CO}_2$ -Druckbeaufschlagung vorgenommen wird. Folglich darf der pH-Wert der gepufferten Lösung unter normalen atmosphärischen Bedingungen nicht so hoch sein, daß das Enzym dadurch irreversibel geschädigt wird. Während dieses Problem bei Verwendung eines  $\text{Na}_3\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Puffers besteht, läßt es sich bei Benützung einer  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung durch Wahl einer günstigen Verhältnisgröße  $\nu$  vermeiden, was deren Einsatz ratsam macht. Der Stoffmengenquotient  $\nu$  hat übrigens bei Abwesenheit von Kohlendioxid einen deutlich größeren Einfluß auf den pH-Wert der wäßrigen Phase als unter Druckbedingungen.

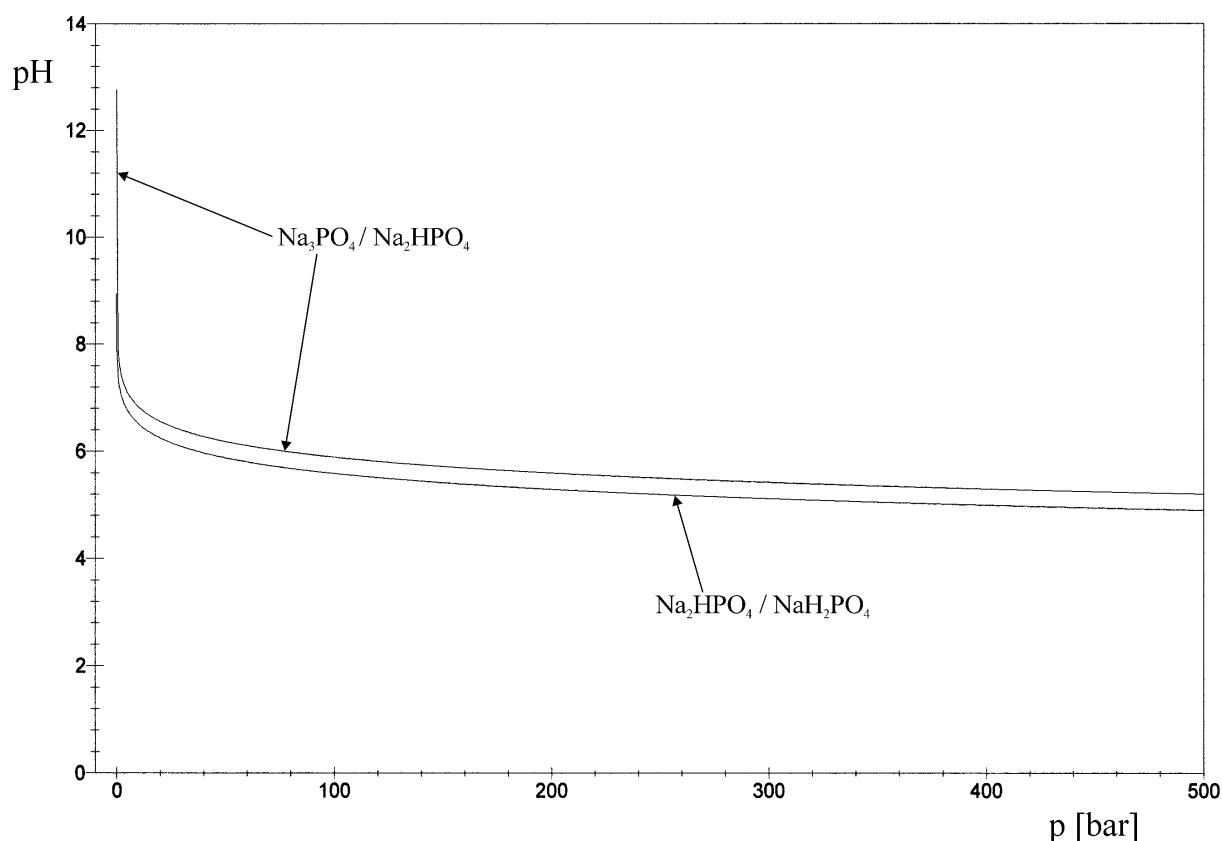


Abbildung II.27: Berechnete pH-Werte für eine  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ - und eine  $\text{Na}_3\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Pufferlösung, die in Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid stehen, in Abhängigkeit vom Druck bei einer Temperatur von 35 °C ( $a = 0,5 \text{ mol/L}$ ;  $\nu = 60$ ).

Eine Möglichkeit, einen nach der unter diesem Punkt beschriebenen Methode errechneten pH-Wert mit Meßdaten aus der Literatur zu vergleichen, bietet sich durch pH-Daten, welche von Holmes [370] und Mitarbeitern veröffentlicht wurden. Unter Anwendung eines absorptionspektrophotometrischen Verfahrens untersuchten die Forscher das pH-Verhalten einer wäßrigen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung in einem zweiphasigen Wasser/ $\text{CO}_2$ -System und in einer w/c-Mikroemulsion ( $W_0 = 20$ ), welche durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensid ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 3 Gew.-%,  $M_w = 672 \text{ g/mol}$ ) stabilisiert war, bei einer Temperatur von  $35^\circ\text{C}$  und einem Druck von 345 bar. Die analytische Pufferkonzentration entsprach der höchsten, mit welcher noch ein stabiles transparentes mizelläres w/c-System ausgebildet werden kann, nämlich  $0,5 \text{ mol/kg}$ . Die pH-Werte für die  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung im Kontakt mit dem überkritischen Kohlendioxid und für die entsprechende dispergierte wäßrige Phase in der w/c-Mikroemulsion wurden experimentell zu 5,14 bzw. 5,18 bestimmt. Daß der zweite der Werte etwas höher liegt als der erste, läßt sich durch den „Pooleffekt“ in inversen Mizellen begründen (siehe oben). Wendet man die unter diesem Punkt beschriebene Rechenmethode an ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Puffer:  $\nu = \infty$ ), so ergibt sich für das betrachtete zweiphasige Modell bei den entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen ein pH-Wert von 5,06. Die relativen Abweichungen dieses theoretischen Resultates von den experimentellen Daten bezüglich des Wasser/ $\text{CO}_2$ -Systems und der w/c-Mikroemulsion betragen 1,6 % bzw. 2,3 %. Diese ohnehin guten Ergebnisse könnten vermutlich noch verbessert werden, wenn in die pH-Kalkulation noch Aktivitätskoeffizienten und die Abhängigkeit aller Gleichgewichtskonstanten von der Ionenstärke einbezogen werden würden. Bezüglich der hierbei geltenden Zusammenhänge sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [137, 370, 372-376].

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch den Einsatz von Puffersubstanzen pH-Bedingungen zwischen 5 und 7 in den Wasserpools der inversen Tensidaggregate von mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid erzeugt werden können. Dabei sind bezüglich einer bestimmten Puffersubstanz die pH-Werte um so mehr angehoben, je höher die Konzentration dieses Stoffes ist [255, 256, 370]. Wegen der gegebenen Möglichkeiten der pH-Steigerung kann, zumindest was die pH-Abhängigkeit der Enzymaktivität anbelangt, in mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid eine größere Auswahl an Biokatalysatoren eingesetzt werden. Es sind nicht nur die wenigen Enzyme verwendbar, die bei einem pH-Wert von  $\sim 3$  wirksam sind, sondern auch zum Beispiel viele Lipasen.

#### II.5.3.4.4 Wassergehalt des Systems

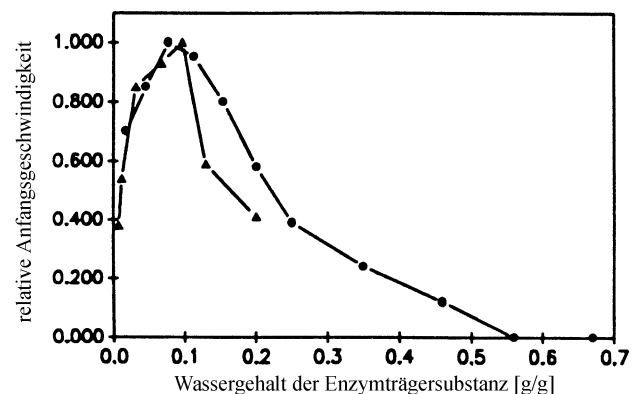
Lange Zeit war man der Auffassung, daß Enzyme nur in einer wäßrigen Lösung wirksam sein können [300]. Heute ist dagegen bekannt, daß zwar eine gewisse Menge anwesenden Wassers notwendig ist, um Aktivität und Stabilität zu gewährleisten, daß es aber auch möglich ist, Biokatalysatoren in einer breiten Vielzahl von Systemen, die überwiegend nichtwäßrig sind, effektiv und vorteilhaft einzusetzen [380-382]. In der vollständigen Abwesenheit von Wasser sind Enzyme nicht in der Lage, eine Konformation einzunehmen, in der sie aktiv sind. Erst ab einem gewissen Grad der Solvatisierung können Biokatalysatoren ihre Wirksamkeit entfalten. Die Menge an Wasser, die wenigstens gebraucht wird, ist individuell vom vorliegenden System abhängig. Eine bedeutende Rolle spielt dabei, wie stark Wasser durch das nichtwäßrige Solvens aufgenommen wird. Bezüglich komprimierten Kohlendioxids läßt sich die Löslichkeit nach einer Formel von Chrastil [517] errechnen (siehe Punkt III.3.8.1.6). Oft genügt schon eine monomolekulare Wasserschicht an der Oberfläche eines Enzymmoleküls, um des-



sen Aktivität zu unterhalten und um eine Denaturierung aufgrund des Einflusses des nicht-wässrigen Lösungsmittels zu verhindern [383].

Marty [308] und Mitarbeiter untersuchten die Veresterung von Ölsäure mit Ethanol durch eine immobilisierte Lipase aus *Mucor miehei* in den Lösungsmitteln n-Hexan ( $\Theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und überkritisches Kohlendioxid ( $p = 130\text{ bar}$ ;  $\Theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Abbildung II.28 zeigt für beide Solventien, welche relativen Anfangsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Trägersubstanz (makroporöse anionische Harzkügelchen) des Enzyms gemessen wurden. Die zwei Kurven haben in etwa die gleiche Gestalt, und außerdem weisen sie jeweils bei ca. 10 Gew.-% ein Maximum auf. Ihre Form ergibt sich folgendermaßen: Bei sehr niedrigem Wassergehalt ist das Enzym nur ziemlich schlecht solvatisiert, was bewirkt, daß es seine Aktivität nur wenig entfalten kann. Auf eine Steigerung der Menge anwesenden Wassers hin nimmt dann die relative Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zu, weil es dem Biokatalysator immer besser ermöglicht ist, seine aktive Konformation einzunehmen. Eine Erhöhung des Wassergehalts bringt aber auch einen nachteiligen Effekt mit sich. Das hydrophobe Substrat wird nämlich durch eine fortwährend dicker werdende Wasserschicht immer mehr dabei behindert, zum aktiven Zentrum des Enzyms vorzudringen. Bei einem Wassergehalt von ca. 10 Gew.-% gewinnt dieser Effekt die Oberhand, und die relative Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion nimmt im weiteren Kurvenverlauf stetig ab. Bezüglich der Verwendung des Lösungsmittels n-Hexan konnte bei einem Wassergehalt von 56 Gew.-% keine Enzymaktivität mehr festgestellt werden.

Abbildung II.28: Relative Anfangsgeschwindigkeit der durch eine immobilisierte Lipase aus *Mucor miehei* katalysierten Veresterung von Ölsäure (8 mM) mit Ethanol (150 mM) in n-Hexan (●;  $\Theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und in überkritischem Kohlendioxid (▲;  $p = 130\text{ bar}$ ;  $\Theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Trägersubstanz (makroporöse anionische Harzkügelchen) des Enzyms [308].

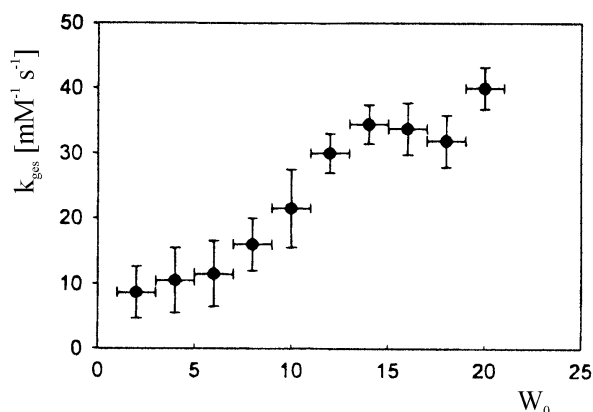


Über die erste gelungene Enzymreaktion in einem mizellären System in überkritischem Kohlendioxid ( $100\text{ bar} \leq p \leq 260\text{ bar}$ ;  $\Theta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) berichteten Kane [255] und Mitarbeiter. Die Forscher untersuchten die Oxidation von Cholesterin durch Sauerstoff unter der Katalyse einer Cholesterin-Oxidase aus *Pseudomonas fluorescens* (siehe Punkt II.5.3.3). Zur Erzeugung der inversen Mizellen wurden Perfluoropolyetherammoniumcarboxylate ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ ; 1,4 Gew.-%) eingesetzt, und zum Zwecke der Anhebung des pH-Werts war der dispergierten Wasserphase eine Puffersubstanz zugesetzt. Unter anderem studierten die Forscher auch den Einfluß des Wassergehaltes der Tensidaggregate auf die Enzymaktivität. Abbildung II.29 gibt Meßergebnisse für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ges}}$  zweiter Ordnung in Abhängigkeit vom  $W_0$ -Wert des mizellären Systems an. Das gezeigte Verhalten der Daten läßt sich mit den Kurven in Abbildung II.28 vergleichen. Bei sehr niedrigem Wassergehalt liegt wieder eine ziemlich geringe Enzymaktivität vor, was durch eine schlechte Solvatisierung des Biokatalysators begründet ist. Auf Steigerungen der Wassermenge hin kann das Enzym immer besser seine aktive Konformation einnehmen, was sich jeweils in einer erhöhten Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ges}}$  niederschlägt. Ein besonders hohes Leistungsvermögen weist der Biokatalysator in einem Wertebereich von  $W_0$  zwischen 14 und 20

auf, was auf eine relativ gute Solvatisierung schließen läßt. Aus den Angaben im entsprechenden Artikel können hierzu  $W_0^{korr}$ -Werte von 7 bzw. 13 errechnet werden. Untersuchungen bei noch höheren Wassergehalten waren nicht durchführbar, weil dort mit dem verwendeten Tensid keine Stabilität mehr für Mizelläre Systeme besteht. Es kann deswegen nur darüber spekuliert werden, ob sich die Enzymaktivität in diesem Bereich aufgrund einer dicker werdenden Wasserbarriere für das hydrophobe Substrat wieder vermindern würde oder ob noch weitere Steigerungen des Leistungsvermögens wegen einer erneut verbesserten Solvation auftraten.

Darüber, wie sich die Aktivität einer grenzflächenaktiven Lipase in einem Mizellären System in komprimiertem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Wassergehalt verhält, liegen bislang keine Literaturberichte vor.

Abbildung II.29: Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{ges}$  zweiter Ordnung der Oxidation von Cholesterin durch Sauerstoff ( $p_{O_2} = 10 \text{ bar}$ ) unter der Katalyse einer Cholesterin-Oxidase aus *Pseudomonas fluorescens* in überkritischem Kohlendioxid ( $p_{CO_2} = 150 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit vom  $W_0$ -Wert des Mizellären Systems ( $c_{Puffer} = 1,0 \text{ mol/L}$ ; PFPECOO $^-$ NH $_4^+$ : 1,4 Gew.-%) [255].



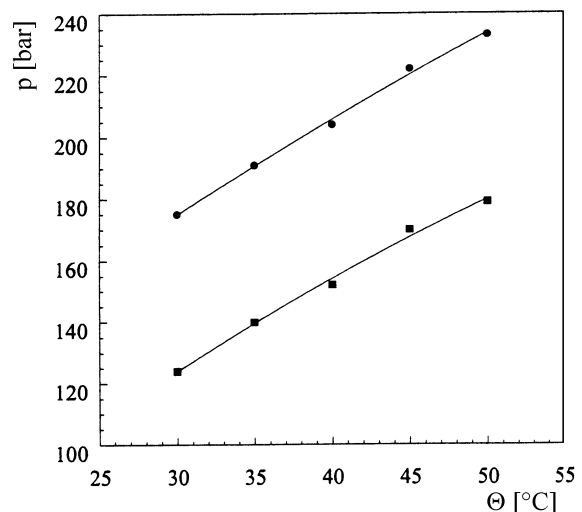
#### II.5.3.4.5 Ionenstärke

Eine zusatzfreie Wasserphase, die in Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid steht, nimmt schon ab relativ geringen Drücken einen pH-Wert von  $\sim 3$  an (siehe Punkt II.5.3.4.3.1). Bezüglich des Arbeitens mit Enzymen ist dies ein großer Nachteil, da nur sehr wenige Biokatalysatoren unter solchen pH-Bedingungen einsetzbar sind. Die Verwendung von Puffersubstanzen macht es jedoch möglich, pH-Werte zwischen 5 und 7 einzustellen (siehe Punkt II.5.3.4.3.2). In diesem pH-Bereich ist eine deutlich größere Menge von Enzymen aktiv. Der beim Puffern erzielte Effekt ist um so größer, je höher die Konzentration des zur pH-Steigerung verwendeten Stoffes gewählt wird. Allerdings läßt sich mit vergleichsweise geringen Puffermengen pro Volumeneinheit schon eine relativ starke pH-Erhöhung von  $\sim 2,5$  erreichen, während weitere Anhebungen des pH-Werts ziemlich großer Konzentrationssteigerungen bedürfen [256].

Mit dem Einsatz von Puffersubstanzen erlangt ein weiterer Faktor, der die Aktivität von Enzymen in den betrachteten Systemen in komprimiertem Kohlendioxid beeinflusst und der für ihre Anwendbarkeit bestimmend ist, Bedeutung. Es handelt sich dabei um die Ionenstärke in der wäßrigen Phase. Sie wirkt in direkter und in indirekter Weise auf Biokatalysatoren ein. Zu den unmittelbaren Effekten gehört, daß eine sehr hohe Ionenstärke nachteilig für die Aktivität und die Lösbarkeit in der Wasserphase sein kann. Eine der indirekten Wirkungen erfolgt darüber, daß die Aktivitätskoeffizienten der in Wasser gelösten Spezies und die Konstanten verschiedener Gleichgewichte (z. B. Henrykonstante  $K'_{H,CO_2}$  für das Lösegleichgewicht von Kohlendioxid in Wasser, Dissoziationskonstanten  $K_{C1}$  und  $K_{C2}$  von Kohlensäure) von der Ionenstärke abhängen [372]. Dies hat Einfluß auf den sich einstellenden pH-Wert in der wäßrigen Phase, welcher selbst wiederum von Bedeutung für die Aktivität von Enzymen

ist (siehe Punkt II.5.3.4.3). In mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid wird die Ionenstärke in den Wasserpools noch durch die Tenside erhöht, sofern ionische verwendet werden. Vor allem bei niedrigen Pufferkonzentrationen macht sich dies durch leicht erniedrigte pH-Werte bemerkbar [370]. Eine gesteigerte Ionenstärke wirkt sich nämlich förderlich auf die Dissoziation von Kohlensäure aus. Bei mizellären Systemen besteht ein weiterer indirekter Effekt darin, daß die erzeugbare Größe der dispergierten Wassertröpfchen beeinflusst wird. Jacobson [296] und Mitarbeiter berichten zum Beispiel darüber, daß es mit Kaliumbromid-Lösungen in hohen Konzentrationen (bis zu 4 mol/L) nicht möglich war, stabile inverse Tensidaggregate aus einem Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactant (1,4 Gew.-%;  $M_w = 740 \text{ g/mol}$ ) mit einem  $W_0^{kor}$ -Wert oberhalb von 10 in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 65 °C auszubilden. Mit reinem Wasser können dagegen unter vergleichbaren Bedingungen stabile Mikroemulsionen mit einem Wassergehalt  $W_0^{kor}$  von bis zu 20 hergestellt werden. Durch die Ionenstärke sind demnach Beschränkungen des Wassergehalts von mizellären w/c-Systemen möglich, welcher ein Faktor ist, der die Aktivität von gelösten Enzymen beeinflusst (siehe Punkt II.5.3.4.4). Beim Vorliegen allzu kleiner inverser Mizellen, zum Beispiel weil wegen einer sehr hohen Ionenstärke die Ausbildung größerer Tensidaggregate nicht möglich ist, kann es außerdem sein, daß ein Biokatalysator nicht mehr in komprimiertem Kohlendioxid durch eine Maskierung löslich zu machen ist. Bei Ionenstärken ab 1,6 mol/L stellten Holmes [370] und Mitarbeiter bei Versuchen mit verschiedenen Puffersubstanzen außerdem fest, daß mit einem Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Surfactant (3 Gew.-%;  $M_w = 672 \text{ g/mol}$ ) keine stabilen inversen Tensidaggregate in überkritischem Kohlendioxid mehr erzeugt werden können ( $p < 345 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 35 \text{ °C}$ ). Überhaupt wird durch die Ionenstärke das Gesamtverhalten von mizellären w/c-Systemen mit indirekten Wirkungen auf gelöste Enzyme verändert. Nimmt sie zu, dann führt dies zu einer dichteren Packung der polaren Kopfgruppen der Surfactantmoleküle. Die inversen Mizellen sind in ihrer Grenzflächenregion dann durch eine höhere Rigidität charakterisiert, was bewirkt, daß es bei Kollisionen der Tensidaggregate zu verminderten gegenseitigen Durchdringungen kommt, das bei diesem Vorgang nicht aus dem Autoklaven herausgerissen wurde, [256, 296, 370]. Abbildung II.30 verdeutlicht dies am Beispiel von Mikroemulsionen ( $W_0 = 20$ ) in Kohlendioxid unter überkritischen Bedingungen, welche durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensid ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 3 Gew.-%;  $M_w = 672 \text{ g/mol}$ ) stabilisiert sind. In dem gezeigten Phasendiagramm liegen die Trübungspunkte um ca. 50 bar tiefer, wenn für die dispergierte Wasserphase eine MES-Pufferlösung der Konzentration 1,0 mol/L an Stelle von reinem Wasser verwendet wird.

Abbildung II.30: Trübungspunkte („cloud points“) für Mikroemulsionen ( $W_0 = 20$ ) in überkritischem Kohlendioxid, gebildet durch ein  $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ -Tensid (3 Gew.-%;  $M_w = 672 \text{ g/mol}$ ), in der Abwesenheit (●) und der Gegenwart (■) der Puffersubstanz MES ( $c_{\text{Puffer}} = 1,0 \text{ mol/L}$ ) in der dispergierten wäßrigen Phase [370].



### II.5.3.5 Möglicherweise industriell interessante Enzymreaktionen

Im Folgenden seien einige enzymatisch katalysierte Umsetzungen vorgestellt, welche im Prozeßmedium komprimiertes Kohlendioxid gewinnbringend und daher auch von großgewerblichem Interesse sein könnten. Für weitere Anregungen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [354, 355]. Wegen der guten Umweltverträglichkeit und der toxikologischen Unbedenklichkeit des betreffenden Lösungsmittels und der darin verwendeten Biokatalysatoren beziehen sich die gegebenen Beispiele vornehmlich auf Anwendungen in den Industriezweigen für Nahrungsmittel, Pharmazeutika und Kosmetika.

Die Verbindung 4-Cholesten-3-on kann durch eine Oxidation von Cholesterin mit Sauerstoff unter Einwirkung einer Cholesterin-Oxidase in komprimiertem Kohlendioxid gebildet werden. Randolph [338, 339] und Mitarbeiter zeigten dies zuerst. Sie verwendeten dabei ein auf Glaskügelchen immobilisiertes Enzym (siehe Punkt II.5.3.1). Später demonstrierten Kane [255] und Mitarbeiter, daß die Durchführung der Reaktion auch mit Hilfe eines entsprechenden Biokatalysators, der in einem mizellären w/c-System gelöst vorliegt, möglich ist (siehe Punkt II.5.3.3). Das Oxidationsprodukt 4-Cholesten-3-on stellt ein kommerziell interessantes Ausgangsmaterial dar. Es ist eine Vorstufe in der pharmazeutischen Herstellung von Androst-1,4-dien-3,17-dion. Diese Substanz ist wiederum ein Ausgangsstoff für die Erzeugung von Estradiol, das für die Herstellung oraler Kontrazeptiva verwendet wird.

In der öl- und fettverarbeitenden Industrie haben Lipase-katalysierte Umesterungen in organischen Lösungsmitteln zur Modifizierung der Zusammensetzung sowie der physikalischen Eigenschaften von Triglyceriden eine beachtliche wirtschaftliche Bedeutung erlangt [354]. Es ist schwierig, auf nichtenzymatischem Wege zu erreichen, daß ein dreifach verestertes Glycerin überwiegend bestimmte gewünschte Acylgruppen an den jeweils dafür vorgesehenen Positionen trägt. Gewöhnliche Umesterungsreaktionen verlaufen nämlich nach dem Zufallsprinzip. Dagegen zeichnen sich viele Lipasen durch eine ausgeprägte Regiospezifität aus [356, 357]. Durch ihre Anwendung können somit Umesterungsprodukte mit einer besonderen Fettsäureverteilung und mit speziellen Eigenschaften erhalten werden. Bei Ausführung der enzymatischen Umsetzungen in organischen Medien (z. B. n-Hexan, Petrolether) mit einem geringen Wassergehalt lassen sich konkurrierende Hydrolysereaktionen außerdem fast gänzlich unterdrücken [358]. Wirtschaftlich gewinnbringend sind solche Umesterungsprozesse, bei denen ein billiger Rohstoff im großen Maßstab zu einem höherwertigen Produkt verarbeitet werden kann. Palmöl ist zum Beispiel ein Naturprodukt, das in großen Mengen und zu einem relativ geringen Preis verfügbar ist und das großtechnisch veredelt wird [354]. Seinen Hauptbestandteil macht das Triglycerid 1,3-Dipalmitoyl-2-oleyl-glycerol aus. Unter der Katalyse einer Lipase aus *Rhizopus sp.* kann dieser Stoff im Beisein von Stearinsäure zu 1-Palmitoyl-3-stearoyl-2-oleyl-glycerol und 1,3-Distearoyl-2-oleyl-glycerol umgeestert werden, wobei das eingesetzte Enzym die Reaktion regiospezifisch in die Positionen 1 und 3 lenkt. Abbildung II.31 zeigt hierzu ein Reaktionsschema. Die beiden entstehenden Triglyceride sind die Hauptbestandteile der Kakaobutter, für die wegen ihres günstigen Schmelzverhaltens vor allem in der Süßwarenindustrie, aber auch in der Pharmazie und im Gewerbe für Kosmetika ein großer Bedarf besteht.

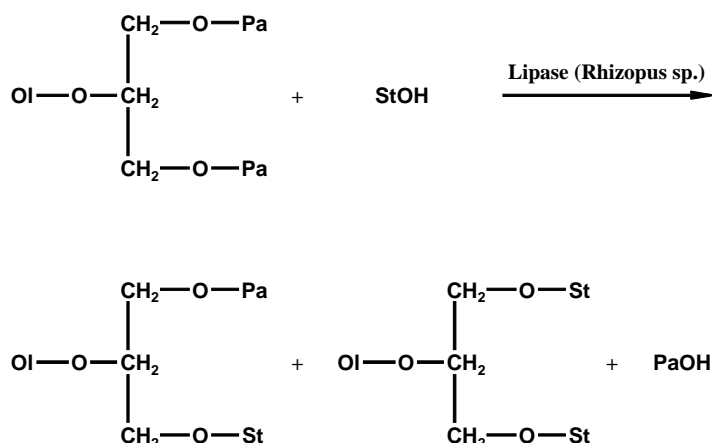


Abbildung II.31: Umesterung von Palmöl mit Stearinsäure zu Kakaobutter durch eine Lipase aus *Rhizopus sp.* (Ol = Oleyl, Pa = Palmitoyl, St = Stearoyl) [354].

Als weiteres Beispiel kann die Umesterung des reichlich zur Verfügung stehenden und relativ billigen Olivenöls mit Stearinsäure in einem organischen Lösungsmittel wie n-Hexan durch eine Lipase aus *Rhizopus delemar* aufgeführt werden [356, 354]. Es wird dadurch ein Produktgemisch erhalten, das kakaobutterähnliche Eigenschaften besitzt und welches wertvoller als der Ausgangsstoff ist. In ähnlicher Weise wie bei den Beispielen bezüglich Palmöl und Olivenöl werden des weiteren auch in der Margarineindustrie Triglyceride so modifiziert, daß höherwertigere Produkte mit gewünschter Konsistenz oder Qualität entstehen [354]. Es ist gut denkbar, daß die erwähnten enzymatisch katalysierten Umesterungen auch gewinnbringend und mit Vorteilen für die Prozeßführung (z. B. erleichterte Produktseparation und Lösungsmittelregeneration) in dem umweltneutralen und gesundheitlich unbedenklichen Solvens komprimiertes Kohlendioxid durchgeführt werden können. Bezüglich der Herstellung von Kakaobutterbestandteilen wurde bereits eine einschlägige Forschungsarbeit veröffentlicht. Liu [333] und Mitarbeiter berichteten darin über gute Ergebnisse bei der Umesterung von Palmöl mit Tristearin in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 103 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zu den betreffenden Triglyceriden unter der katalytischen Einwirkung einer immobilisierten Lipase aus *Mucor miehei*. Weniger erfolgreich waren dagegen ihre Experimente mit Olivenöl und Erdnußöl. Im soeben behandelten Zusammenhang ist auch eine Untersuchung von Ooi [359] und Mitarbeitern interessant, welche über die Raffinierung von rohem Palmöl durch einen im kontinuierlichen Strom betriebenen Extraktionsprozeß mit überkritischem Kohlendioxid berichtet.

Für die Herstellung von Aromen und Duftstoffen sind in den Industriezweigen für Lebens- und Genußmittel sowie für Seifen und Parfüms Veresterungsprozesse von großer Bedeutung. Vielfach können diese betreffenden Synthesereaktionen auch Lipase-katalysiert durchgeführt werden. Um das chemische Gleichgewicht in Richtung der Esterbildung zu verschieben, wird dabei in organischen Lösungsmitteln mit einer geringen Menge anwesenden Wassers gearbeitet. Teilweise liegt der Gehalt daran in den eingesetzten Medien deutlich unter 1 Gew.-%. Im Folgenden seien einige kommerziell interessante Esterverbindungen aufgeführt. Als Riechstoffe werden zum Beispiel mannigfach einige Zimtsäureester [77] eingesetzt. Methylcinnamat duftet erdbeerartig, Ethylcinnamat besitzt einen fruchtig-balsamischen Zimteruch mit leichter Ambra-Note und Benzylcinnamat sowie Cinnamylcinnamat riechen balsamisch süß. Ein Reaktionsschema für die Lipase-katalysierten Veresterungsreaktionen von Zimtsäure mit den betreffenden Alkoholen (Methanol, Ethanol, Benzylalkohol, Cinnamylalkohol) zeigt Abbildung II.32.

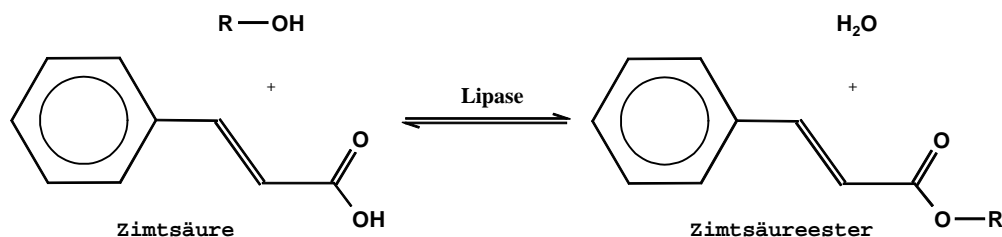


Abbildung II.32: Veresterung von Zimtsäure (R = Methyl, Ethyl, Benzyl, Cinnamyl).

Auch finden verschiedene Geranylester [77] vielfache großgewerbliche Anwendung. Geranylacetat besitzt einen an Rosen erinnernden Blumengeruch und wird häufig in der Seifenindustrie und in der Parfümerie verwendet. Als Fixateurmittel und als Duftkomponenten für Duftwässer werden zudem Geranylbutyrat (Rosenduft), Geranylisobutytrat, Geranylisovalerat, Geranylcaproat und Geranylpelargonat (z. B. geeignet für die Duftnoten Neroli, Efeu, Cyclamen, Reseda und Maiglöckchen) eingesetzt. Geranylbenzoat riecht ähnlich wie das ätherische Öl aus den Blüten des Ylang-Ylang-Baumes und ist ebenfalls von großem Wert für die Parfümerie. Ein Reaktionsschema für die Lipase-katalysierten Veresterungsreaktionen der betreffenden Säureverbindungen (Essigsäure, Butyrsäure, Isobutyrsäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Pelargonsäure, Benzoesäure) mit Geraniol zeigt Abbildung II.33.

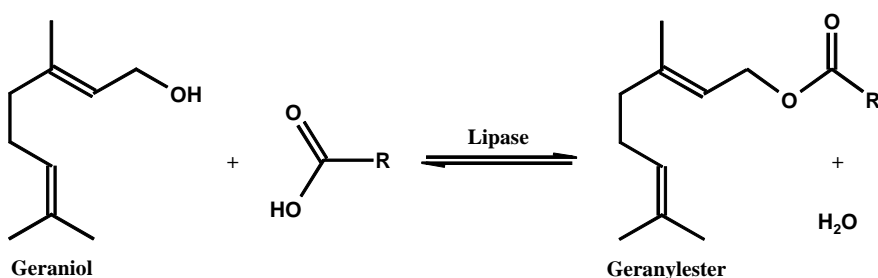


Abbildung II.33: Veresterung verschiedener Säureverbindungen mit Geraniol  
(R = Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Pentyl, Octyl, Phenyl).

Zu Geraniol strukturisomer ist die Verbindung Linalool. In der Parfümerie finden auch einige mit dieser Substanz gebildete Ester eine vielseitige Anwendung [77]. Dazu gehören die fruchtig/blumig riechenden Stoffe Linalylbutyrat (Citrus-Lavendel-Duft), Linalylpropionat (Bergamotte-Lavendel-Maiglöckchen-Duft), Linalylvalerianat und Linalylanthranilat. Ein weiterer Flavour-Ester ist 2-Methylpentansäure-prenylester. Er läßt sich aus 2-Methylpentansäure und Prenylalkohol unter der Katalyse einer Lipase aus *Candida cylindracea* herstellen und besitzt eine fruchtige Geruchsnote [354]. Auch bezüglich der erwähnten enzymatischen Veresterungsreaktionen ist es gut denkbar, daß sie anstatt in organischen Lösungsmitteln gewinnbringend und mit Vorteilen für die Prozeßführung (z. B. erleichterte Separation des unter Umständen thermolabilen Produktes und einfache Lösungsmittelregeneration) in dem umweltneutralen und gesundheitlich unbedenklichen Solvens komprimiertes Kohlendioxid durchgeführt werden können. Verschiedentlich wurden schon Forschungsarbeiten geleistet, welche diese Intention verfolgen. Zum Beispiel führten Chulalaksanakul [327] und Mitarbeiter in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 140 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 40^\circ \text{C}$ ) eine Umesterung von Propylacetat mit Geraniol durch und stellten so Geranylacetat her. Als Enzym verwendeten sie dabei eine Lipase aus *Mucor miehei*, welche auf makroporösen anionischen Harzkügelchen in fixierter Form vorlag.

Auf welche Art und Weise Biokatalysatoren in komprimiertem Kohlendioxid am vorteilhaftesten angewandt werden, hängt grundsätzlich von ihrer Wirksamkeit in den betreffenden chemischen Umgebungen und darüber hinaus von dem jeweiligen Prozeß ab, der ausgeführt werden soll. Stehen alle Einsatzmöglichkeiten (frei, immobilisiert, mizellär gelöst) zur Wahl, dann wird man wohl zumeist den immobilisierten und nicht den in freier Form eingesetzten Enzymen den Vorzug geben. Die oftmals sehr teuren Biokatalysatoren lassen sich dann nach ihrem Gebrauch nämlich leicht zurückerhalten und später wiederverwenden. Seltener erscheint der Einsatz von in mizellären Systemen gelösten Enzymen sinnvoll zu sein, was mehrere Gründe hat. Zum einen müssen bei dieser Art der Benützung der Biokatalysatoren spezielle Tenside verwendet werden. Diese sind einerseits fast immer teuer, andererseits erschweren sie die Gewinnung des Reaktionsproduktes in reiner Form, und überdies kann meist nicht ganz ausgeschlossen werden, daß sie gesundheitlich bedenklich sind (siehe Punkt II.6), was Anwendungen zum Beispiel im Bereich der Lebensmitteltechnologie problematisch macht. Zum anderen lassen sich die Enzyme nach ihrer Benützung in mizellärer Lösung nicht auf einfache Weise zurückgewinnen. Sie müßten durch komplizierte Verfahren einerseits vom Tensid und andererseits vom Reaktionsprodukt abgetrennt werden. Da dies sehr aufwendig ist, sind sie auf diese Art und Weise in den meisten Fällen wohl nur ein einziges Mal benützbar, was einen bedeutenden ökonomischen Nachteil darstellt.

Trotzdem gibt es zumindest ein konkreteres Beispiel für eine sinnvolle Anwendung von in mizellären Systemen gelösten Biokatalysatoren. Es gehört in einen Einsatzbereich, wo nicht ganz so hohe Anforderungen an die gesundheitliche Unbedenklichkeit der Tenside gestellt sind wie zum Beispiel in der Lebensmitteltechnologie. Und zwar könnten mizellär gelöste Enzyme unterstützend beim Reinigen von Stoffgeweben in komprimiertem Kohlendioxid (siehe Punkt II.4.6) wirken. In diesem Fall muß der Biokatalysator im Textilreinigungsgerät selbst an den Ort der Verunreinigung gelangen können. Er muß mobil sein. Daß die verschmutzten Gewebestellen an eine fixierte Enzymträgersubstanz herangeführt werden, ist hier nicht möglich. Zur Immobilisierung von Biokatalysatoren werden außerdem meist Glas- oder Harzkügelchen verwendet. Diese würden sich ohne eine Fixierung bei einem Reinigungsvorgang mit den Textilien vermengen und zu unerwünschten Nachfolgearbeiten führen. Überdies könnten unter Umständen technische Komplikationen durch die Kügelchen verursacht werden. In freier Form eingesetzte und durch Tenside gelöste Enzyme sind für die Anwendung der Reinigung von Textilien also vorteilhafter. Wenn die Biokatalysatoren hierbei jeweils nur einmal benützt werden können, müssen relativ billige verwendet werden, um das Säuberungsverfahren nicht unwirtschaftlich werden zu lassen. Es gibt durchaus auch Enzyme, die nicht sehr teuer sind (z. B. Lipase aus *Schweinepankreas*). Aber auch eine Wiederaufarbeitung der eingesetzten Biokatalysatoren zusammen mit der gebrauchten Tensidmischung ist denkbar. Über die Verwendung von Enzymen zur Unterstützung der Reinigung von verschmutzten Stoffgeweben in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 276 \text{ bar}$ ;  $40^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 45^\circ\text{C}$ ) berichteten schon Jureller [260] und Mitarbeiter in einer Patentschrift. Die Forscher erzielten ohne die Verwendung von Tensiden verbesserte Ergebnisse bei der Entfernung von Flecken. Vor der Behandlung mit überkritischem Kohlendioxid wurden die verschmutzten Stoffe dabei jeweils mit einer Enzymlösung getränkt. Unter Einwirken einer Protease (Savinase) konnten Spinat-Flecken aus einem Baumwollgewebe effektiver entfernt werden, und unter Anwendung einer Lipolase-Lösung gelang die Beseitigung von roten Kerzenwachs-flecken aus demselben Material und aus Kunstseide besser. Der Einsatz einer Amylase (Termamyl) bewährte sich bei der Reinigung von Wolle, die mit Stärke und einem Azurblau-Farbstoff verschmutzt war.

## II.6 Lebensmittelrechtliche Bestimmungen und Toxikologie von perfluorierten Chemikalien

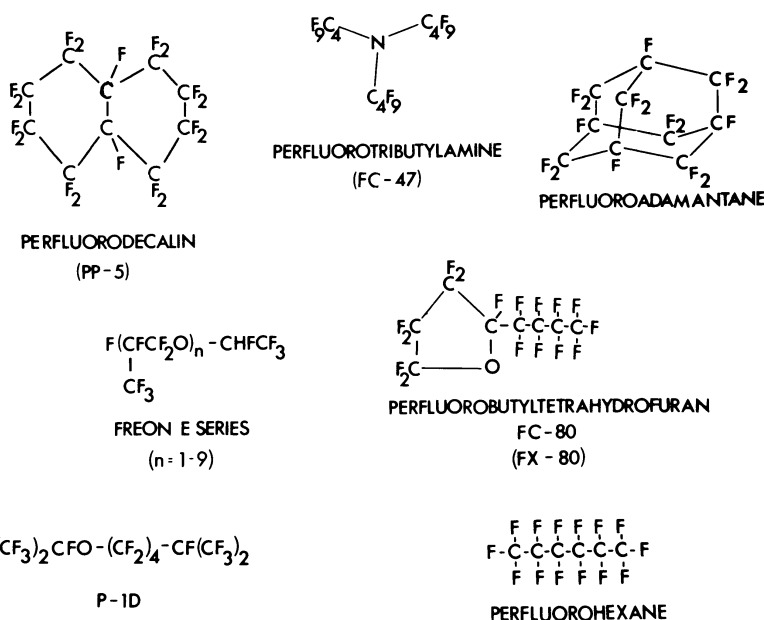
Kohlendioxid, welches in Nahrungsmitteln enthalten ist, ist gesundheitlich unbedenklich, und ähnlich verhält es sich mit Enzymen. Dies legt die Anwendung dieser Substanzen als Lösungsmittel bzw. als Katalysatoren in Prozessen der Lebensmitteltechnologie nahe. Wie unter Punkt II.2.1 bereits dargelegt wurde, spiegelt sich die Unbedenklichkeit von Kohlendioxid auch in verschiedenen lebensmittelrechtlichen Bestimmungen wieder. Werden in biokatalysierten chemischen Umsetzungen in komprimiertem Kohlendioxid zur Herstellung von Nahrungsmittelzutaten freie oder immobilisierte Enzyme verwendet, so ist dies vom Aspekt des Gesundheitsschutzes her weitgehend unproblematisch. Anders verhält es sich jedoch, wenn die Prozesse mit mizellär gelösten Enzymen durchgeführt werden sollen. Hierfür ist nämlich die Verwendung von Tensiden notwendig, die speziell für den Einsatz in komprimiertem Kohlendioxid geeignet sind (siehe Punkt II.4.4) und die möglicherweise gesundheitsgefährlich sein können. Werden nicht Amphiphile benützt, die gemäß § 12 Abs. 1 Nr. 1 des **Lebensmittel- und Bedarfsgegenstandesgesetzes (LMBG)** [580] offiziell als Zusatzstoffe zugelassen sind, so muß für eine möglichst vollständige Beseitigung dieser Substanzen aus der erzeugten Lebensmittelzutat gesorgt werden. Dies kann je nach Art des hergestellten Produkts schwierig und aufwendig sein. Nach § 11 Abs. 2 Nr. 1 LMBG sind nur solche Begleitsubstanzen vom Zusatzstoffverbot nach § 11 Abs. 1 Nr. 1 LMBG ausgenommen, die aus dem Lebensmittel vollständig oder soweit entfernt werden, daß sie in dem zur Abgabe an den Verbraucher bestimmten Erzeugnis nur als technisch unvermeidbare und technologisch unwirksame Reste in gesundheitlich, geruchlich und geschmacklich unbedenklichen Anteilen enthalten sind. Bei der Herstellung von Lebensmittelzutaten in komprimiertem Kohlendioxid unter der Katalyse von mizellär gelösten Enzymen und unter Verwendung von Tensiden, die zumindest teilweise im Reaktionsprodukt enthalten bleiben, handelt es sich nach Auffassung [583] des *Landesuntersuchungsamtes für das Gesundheitswesen Südbayern (Oberschleißheim)* um die Herstellung eines neuartigen Lebensmittels im Sinne der *Verordnung (EG) Nr. 258/97* [584] des *Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 1997 über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten*. Nach Art. 1 Abs. 2 Buchstabe f dieser Verordnung findet diese auf Lebensmittel und Lebensmittelzutaten Anwendung, bei deren Herstellung ein nicht übliches Verfahren angewandt worden ist und bei denen dieses Verfahren eine bedeutende Veränderung ihrer Zusammensetzung oder der Struktur der Lebensmittel oder der Lebensmittelzutaten bewirkt hat, was sich auf ihren Nährwert, ihren Stoffwechsel oder auf die Menge unerwünschter Stoffe im Lebensmittel auswirkt. Die zuständige Lebensmittelprüfstelle zur Durchführung der Erstprüfung nach Art. 4 Abs. 2 der Verordnung (EG) Nr. 258/97 und für die Entgegennahme von Anträgen nach Art. 4 Abs. 1 Satz 1 der Verordnung (EG) Nr. 258/97 vor dem erstmaligen Inverkehrbringen derartiger Lebensmittel oder Lebensmittelzutaten ist nach § 1 Abs. 1 Nr. 2 der *Neuartige Lebensmittel- und Lebensmittelzutaten-Verordnung (NLV)* [585] das *Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin BgVV* (Berlin). Kompetent in den einschlägigen Rechtsfragen sind außerdem Sachverständige der *Industrie- und Handelskammer* und Mitglieder des *Lehrstuhls für Deutsches und Europäisches Lebensmittelrecht der Universität Bayreuth* [586].

Es gibt mehrere Typen von besonderen Tensiden, die sich zur Ausbildung inverser Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid gut eignen (siehe Punkt II.4.4). Für die folgende toxikologische Betrachtung seien darunter diejenigen Amphiphile herausgegriffen, die perfluorierte hydrophobe Ketten wie Perfluoralkyl- oder Perfluoropolyethergruppen besitzen. Diese Stoffe lassen sich in die Klasse der Perfluorochemikalien einordnen. Bei solchen Substanzen handelt es sich um organische Verbindungen, in denen außer in den funktionellen Gruppen alle Was-



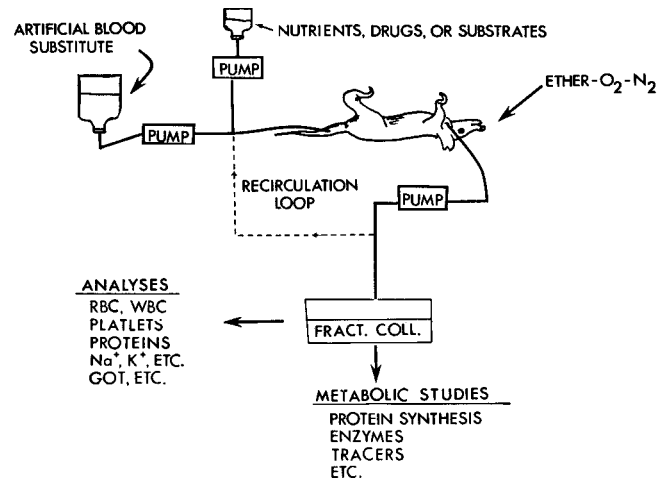
serstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind [77]. Sie bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff- und Fluoratomen und können zudem auch andere Bestandteile wie Sauerstoff oder Stickstoff enthalten. Der Ersatz aller Wasserstoffatome in organischen Molekülen durch Fluor bewirkt in den Verbindungen einerseits eine erhöhte Stabilität gegenüber Chemikalien und andererseits eine Reaktivitätssteigerung der eventuell vorhandenen funktionellen Gruppen. Hierfür sind die sehr hohe C-F-Bindungsenergie [63] bzw. der starke durch die Fluoratome bewirkte Elektronenzug [111] verantwortlich. Perfluoralkane sind chemisch inert und Trifluoressigsäure besitzt in wäßrigen Systemen einen Dissoziationsgrad, welcher fast dem einer Mineralsäure gleichkommt. C-F-Bindungen sind so stark, daß sie in biologischen Organismen in aller Regel nicht gelöst werden können. Aus diesem Grunde zeichnen sich viele Perfluorochemikalien durch Ungiftigkeit aus, was zu Anwendungen im medizinischen Bereich geführt hat.

Einige Substanzen eignen sich zum Beispiel als Blutersatzstoffe [360-364]. Es wird dabei die gute Fähigkeit der perfluorierten Verbindungen, Sauerstoff zu lösen und zu transportieren, ausgenützt. Abbildung II.34 zeigt einige Perfluorochemikalien, welche in verschiedenen Blutsstitutionspräparaten verwendet werden. Es finden sich perfluorierte Alkane und Polyether darunter.



Daß Perfluorochemikalien gut Sauerstoff lösen und biologische Gewebe damit versorgen können, wurde zum ersten Mal von Clark und Gollan [365] demonstriert. Die Forscher tauchten Mäuse in einem sauerstoffhaltigen Öl, das aus einer perfluorierten Substanz bestand, unter und zeigten, daß die Tiere überlebten. Bald darauf wurden von Geyer [366] Transfusionsexperimente durchgeführt, in denen Ratten ihr gesamtes Blut durch ein Blutsstitutionsmittel auf der Basis einer Perfluorochemikalie ersetzt wurde. Abbildung II.35 veranschaulicht einen solchen Versuch. Die so behandelten Tiere zeigten sich in ausgezeichneter Verfassung und führten alle Aktivitäten aus, die gewöhnliche Ratten tun [360]. Es wird berichtet, daß sie wenigstens mehrere Stunden lang überlebten. In der Folgezeit sind Blutsstitutionsmittel, die Perfluorochemikalien verwenden, so gut erforscht und weiterentwickelt worden, daß damit sogar medizinische Eingriffe an Menschen mit guten Erfolgen vorgenommen werden können [361].

Abbildung II.35: Transfusionsexperiment, bei dem an einer Ratte ein Totalaustausch ihres Blutes gegen ein Blutsubstitutionsmittel auf der Basis einer Perfluorochemikalie vorgenommen wird [360].



Darüber hinaus gibt es noch weitere Anwendungen für perfluorierte Substanzen im medizinischen Bereich [77, 367]. Zum Beispiel kann Octafluorocyclobutan zeitweilig als Ersatz für die Glaskörperflüssigkeit des Auges benutzt werden. Die Perfluorochemikalie ist hierbei im direkten Kontakt mit einem Körpergewebe, das einen äußerst aktiven Stoffwechsel unterhält und das besonders empfindlich auf Sauerstoffmangel oder toxische Verbindungen reagiert. Ein anderes Beispiel ist die Verwendung von Perfluorooctylbromid als Röntgenkontrastmittel. Des weiteren werden aus dem perfluorierten Kunststoffmaterial Teflon® Implantate hergestellt. Außerdem wird es für Bauteile in medizinischen Instrumenten verwendet, die mit Körperflüssigkeiten in Berührung kommen, zum Beispiel für Schläuche in Geräten zur extrakorporalen Blutzirkulation.

Vor diesem Hintergrund kann vermutet werden, daß sich mit den perfluorierten Tensiden, die in komprimiertem Kohlendioxid zur Erzeugung inverser Mizellen eingesetzt werden, keine allzu hohe Toxizität verbindet. Trotzdem dürfen aber keinerlei Gefahren unterschätzt werden. Eine toxikologische Studie [368] an Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Tensiden ergab zum Beispiel, daß diese Verbindungen bei Ratten eine Abnahme des Körpergewichts und eine Vergrößerung der Leber verursachen können. Für einen Gebrauch bei der enzymatischen Herstellung einer Lebensmittelzutat in einem mizellären System in komprimiertem Kohlendioxid wären sie demnach wohl nicht geeignet, wenn nicht eine vollständige Abtrennung vom Reaktionsprodukt sichergestellt werden kann. Für Anwendungen dieser Art wäre es wünschenswert, wenn durch die Forschung noch Tenside hervorgebracht werden würden, die einerseits zweckdienlich und andererseits gesundheitlich vollkommen unbedenklich sind.

## III Beschreibung der Apparatur

Am Lehrstuhl für *Physikalische Chemie II (Solution Chemistry)* von Prof. Dr. W. Kunz sollte durch den Aufbau einer Apparatur zur Untersuchung von Mikroemulsionen und mizellären Lösungen sowie von Reaktionen in komprimiertem Kohlendioxid ein für das *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie* der Universität Regensburg neues Forschungsgebiet erschlossen werden. Als erste zu realisierende Untersuchungsmethode wurde die Absorptionsspektrophotometrie gewählt. Dementsprechend wurde eine Hochdruckanlage errichtet, welche es ermöglicht, Spektren und Reaktionskinetiken in komprimiertem Kohlendioxid absorptionsspektroskopisch zu erfassen. Eine Erweiterung der Apparatur für die Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen ist möglich.

### III.1 Überblick über den Versuchsaufbau und seine Variationen

Bevor detailliertere Beschreibungen folgen, ist es zunächst notwendig, einen Überblick über den Aufbau der errichteten Anlage zu geben. Sie wird dabei zunächst so beschrieben, wie sie sich mit den zur Verfügung stehenden Geräten am besten bewährt hat. Man betrachte hierzu die schematische Darstellung der Abbildung III.1.

#### Apparaturaufbau 1:

Das Kernstück der Apparatur ist ein Druckbehälter mit einem Volumen von 100 mL, der für einen Maximaldruck von 500 bar und für Temperaturen bis höchstens 60 °C gebaut ist. Er ist mit drei Sichtfenstern und einem Deckel versehen, in den ein druckfest gekapselter Rührer (R1 in Abb. III.1) mit Elektromotorantrieb eingebaut ist. Von unten her kann im Druckbehälter zusätzlich mittels eines gewöhnlichen Magnetrührers (R2 in Abb. III.1) und eines Rührfisches gerührt werden. Des weiteren verfügt der Autoklav über verschiedene Anschlüsse für Verrohrungen und Funktionselemente. Er ist mit einem Pt100-Widerstandsthermometer und einer Stromdurchführung versehen. Zusammen mit verschiedenen Peripheriegeräten und der Verrohrung in seiner direkten Umgebung kann der Druckbehälter innerhalb eines Luftthermostatschrankes thermostatisiert werden.

Die Befüllung des Autoklaven mit Kohlendioxid und ein weiterer Druckaufbau erfolgt auf folgende Weise: Aus einer entsprechenden Gasflasche (GF in Abb. III.1) mit einem Steigrohr und einem Absperrventil (AV1 in Abb. III.1) wird Kohlendioxid in flüssiger Form entnommen. Wird die Gasflasche geöffnet, dann kann sich im Autoklaven ein Druck bis höchstens zum Dampfdruck von Kohlendioxid bei der vorliegenden Temperatur aufbauen (57 bar bei 20 °C [384]). Dazu müssen zwei bestimmte Absperrventile (AV2 und AV3 in Abb. III.1) geschlossen und ein pneumatisch betriebenes Ventil (PV in Abb. III.1) geöffnet sein. Wegen des Vorliegens verschiedener Rückschlagventile (RV1 und RV2 in Abb. III.1) liegt der sich aufbauende Druck etwas niedriger als der Dampfdruck von Kohlendioxid bei der vorherrschenden Temperatur. Die Rückschlagventile gewähren einen Gasdurchlaß nämlich nur dann, wenn eine gewisse geringe Druckdifferenz zwischen ihrem Ein- und Auslaß überschritten ist. Eine Steigerung des Drucks gelingt mit Hilfe einer Kolbenmembrandosierpumpe (P1 in Abb. III.1) mit gekühltem Pumpenkopf, die als Kompressor verwendet wird. Der gewünschte Solldruck im Autoklaven kann durch entsprechendes Betätigen dieser Pumpe und des pneumatisch betriebenen Ventils (PV in Abb. III.1) eingestellt werden.

Ein in die Druckzuleitung eingebauter Wärmeaustauscher (WA in Abb. III.1) innerhalb des Luftthermostatschrankes bewirkt, daß zur Aufrechterhaltung des Solldrucks Koh-

lendioxid in vorthermostatisierter Form nachdosiert wird. Dadurch ist das Einstellen eines bestimmten Drucks im Autoklaven in erleichterter Weise möglich. Würde Kohlendioxid nachdosiert, welches kälter ist als der auf eine bestimmte Temperatur thermostatisierte Druckbehälter, so käme es durch die Temperaturangleichung immer noch zu einer nachträglichen Drucksteigerung im Autoklaven.

Das pneumatisch betriebene Absperrventil (PV in Abb. III.1) trennt zwei Drucksysteme voneinander. Der Druckbereich zwischen letzterem Ventil und dem zur Druckentspannung im Autoklaven dienenden Ablaßventil (AV3 in Abb. III.1) wird in dieser Arbeit als „Autoklavendruckbereich“ bezeichnet. Das Drucksystem vor dem pneumatisch betätigten Ventil bis hin zum Rückschlagventil (RV1 in Abb. III.1) am Auslaß der Kolbenmembrandosierpumpe (P1 in Abb. III.1) ist der andere Druckbereich und wird als „Vordruckbereich“ bezeichnet. Da der Wärmeaustauscher den gleichen Rauminhalt wie der Autoklav besitzt, verfügt jedes der beiden Drucksysteme über ein Volumen von etwas mehr als 100 mL.

Sollte aus irgendeinem Grund das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV in Abb. III.1) geöffnet werden und der Druck im Autoklavendruckbereich ist gerade höher als im Vordruckbereich, so verhindert eine Rückschlagventileinrichtung (RV2 in Abb. III.1), daß das Kohlendioxid aus dem Druckbehälter mit all seinen gelösten Stoffen in den Vordruckbereich gelangt. Letzterer ist so vor einer Verunreinigung geschützt. Das Rückschlagventil (RV1 in Abb. III.1) am Auslaß der Dosierpumpe (P1 in Abb. III.1) verhindert zusammen mit den Kugelventilen des Dosierpumpenkopfes, daß bei entsprechend hohen Drücken im nachfolgenden Druckgebiet Kohlendioxid in die Flasche (GF in Abb. III.1) zurückgedrückt werden kann. Der Druck im Vordruckbereich kann so mit guter Stabilität auf hohem Niveau gehalten werden, ohne mit der Dosierpumpe (P1 in Abb. III.1) allzu oft nachpumpen zu müssen.

Sowohl der Vordruckbereich als auch der Autoklavendruckbereich sind mit jeweils einem analogen Manometer (AM1 und AM2 in Abb. III.1), einem Druckmeßumformer (DU1 und DU2 in Abb. III.1), einer Berstsicherung (BS1 und BS2 in Abb. III.1) und einem Ablaßventil (AV2 und AV3 in Abb. III.1) versehen.

Um eine Reaktionskinetik im Autoklaven absorptionspektrophotometrisch untersuchen zu können, ist es notwendig, daß die Apparatur die Möglichkeit bietet, unter Druck zu injizieren. Wird zu einer im Autoklaven vorliegenden Substanz eine zweite Reaktionskomponente durch eine quantitative Injektion hinzugeführt, so kann die Kinetik einer beobachtbaren Reaktion von Beginn an aufgezeichnet und anschließend ausgewertet werden.

Eine Injektion einer Flüssigkeit in den unter Druck stehenden Autoklaven ist mit Hilfe eines elektrisch betriebenen Injektionsventils (EI in Abb. III.1) und einer HPLC-Pumpe (P2 in Abb. III.1) mit gekühltem Pumpenkopf bis zu gemäßigt hohen Drücken möglich. Verwendet wird ein fernbetätigbares Injektionsventil der Bezeichnung LabPRO<sup>®</sup> von der Firma Rheodyne mit sechs Anschlüssen und zwei Schaltstellungen und eine Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson. Eine am Injektionsventil angebrachte Probenschleife kann mit Hilfe von durch die Luftthermostatenwand geführten Kapillaren unter Verwendung einer Spritze bei geschlossenem Thermostatschrank mit einer Lösung befüllt werden, wenn das Injektionsventil in Beladestellung steht. Die Flüssigkeit wird so lange durch das Kapillarsystem gedrückt und an dessen Ende mit einem Gefäß aufgefangen, bis keine Luftblasen mehr austreten. Dann werden die Absperrventile (AV5 und AV6 in Abb. III.1) an den Kapillaren geschlossen, um eventuellen Undichtigkeiten vorzubeugen, die durch das Injektionsventil bedingt sein können. Das Injektionsgut in der Probenschleife erfährt wie der Druckbehälter innerhalb des Thermostatschranks eine Thermostatisierung. Nach Umschalten des elektrisch betriebenen Injektionsventils auf die Injektionsstellung kann die HPLC-Pumpe den Inhalt der Probenschleife in den Autoklaven quantitativ hineindrücken. Es muß hierfür mit ausreichend viel Kohlendioxid gespült werden. Das der HPLC-Pumpe vorgestellte Absperrventil (AV4 in Abb. III.1) hat für

diesen Vorgang geöffnet zu sein. Bei dieser Methode des Injizierens kommt es zu einer Drucksteigerung im Autoklavendruckbereich, die auch eine gewisse Temperaturerhöhung mit sich bringt. Es ist dadurch kaum möglich, bestimmte Bedingungen für eine zu untersuchende Reaktion einzustellen. Untersuchungen müssen bei den Drücken und Temperaturen erfolgen, die sich ergeben. Durch Konstanthalten aller für die Injektion wichtigen Parameter kann eine bestimmte sich einstellende Reaktionsbedingung jedoch immer wieder mit gewissen geringen Abweichungen reproduziert werden. Ein Injizieren ist nach dieser Art und Weise auf jeden Fall möglich, wenn danach ein Druck im Autoklaven vorliegt, der 250 bar nicht überschreitet. Injektionen, die zu höheren Drücken führen, können innerhalb eines vernünftigen Rahmens wegen des Sicherheitsschutzes durch den Thermostatschrank vertreten werden. Das Injektionsventil ist vom Hersteller auf einen Druck von 345 bar ausgelegt. Weitere Erläuterungen finden sich unter den Punkten III.3.1.1.3 und III.3.1.6.1. Zusatzgeräte, die eine automatische Überwachung der verwendeten Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson ermöglichen würden (Manometermodul, Interfacekabel), konnten aus finanziellen Gründen noch nicht bereitgestellt werden. Deshalb muß der Experimentator ganz besonders darauf achten, daß durch die Pumpe nicht gefährlich hohe Drücke im Autoklaven erzeugt werden. Sie kann Drücke bis zu mindestens 600 bar aufbauen.

Zur Durchführung absorptionsspektrophotometrischer Untersuchungen ist es notwendig, Licht durch den Druckbehälter hindurchzusenden und es nach seinem Austritt zu detektieren. Als Lichtquelle dient eine 150 W Xenon-Kurzbogenlampe, die durch ein geeignetes Power-Supply mit Energie versorgt wird. Es ist aus mehreren Gründen (siehe Punkt III.3.6.1) möglich, daß die Lichtintensität, die durch die Bogenlampe abgegeben wird, über die Zeit hinweg nicht konstant ist. Dies ist vor allem für Kinetikexperimente nachteilig, da die absorptionsspektrophotometrischen Untersuchungen nur in einem Einstrahlverfahren durchgeführt werden. Da eine Referenzstrahlmessung apparativ nicht leicht realisiert werden kann, muß eine andere Methode zum Ausgleich der Lichtintensitätsschwankungen angewandt werden. Mit Hilfe einer geeigneten optischen Vorrichtung wird das durch einen Spiegel auf einen Punkt vor dem Lampengehäuse fokussierte Licht nach Durchtritt durch eine Lochblende mittels einer geeigneten Linse parallelisiert. Aus dem parallelen Strahlengang wird durch einen Strahlteiler ein gewisser kleiner Prozentsatz des Lichtes im Winkel von  $90^\circ$  ausgeblendet, durch Reflexionsfilter abgeschwächt und durch eine Sammellinse auf eine Photodiode fokussiert. Diese erzeugt proportional zur Lichtintensität der Bogenlampe ein analoges Spannungssignal, das durch einen AD-Wandler digitalisiert wird und als Grundlage für eine Korrektur der Lichtintensitätsschwankungen dient. Die vom AD-Wandler ausgegebenen Werte werden als spektroskopisches Referenzsignal verwendet. Der Hauptanteil des parallelisierten Lichtes durchquert den Strahlteiler geradewegs und wird durch eine Sammellinse auf das Ende eines Lichtleiters gebündelt. Mit seinem anderen Ende ist der Lichtleiter am Lichteintrittsfenster des Druckbehälters befestigt. Durch eine im Sichtfenster eingebaute Optik erfährt das divergent aus dem Lichtleiter austretende Licht wieder eine Parallelisierung und gelangt so durch den Druckbehälter. Im gegenüberliegenden Sichtfenster erfolgt erneut eine Bündelung des Lichts auf ein Ende eines angesteckten Lichtleiters. Über diesen wird das Licht schließlich in ein Dioden-Array-Spektrometer eingeführt, welches als Detektor für das spektroskopische Hauptsignal dient.

Eine Vielzahl von Funktionen der aufgebauten Anlage ist durch einen Computer (PC in Abb. III.1) kontrollierbar. Ein geeignetes Computerprogramm wurde hierfür selbst entwickelt. Einige der Funktionen werden über die Vermittlung eines Mikrocontrollers (MC in Abb. III.1) getätigt. Letzterer steht auch mit den Gerätschaften eines Schalt- und Anzeigenschrankes (nicht in Abb. III.1 dargestellt; siehe Punkt III.3.3) in Verbindung. Über den Mikrocontroller kann vom Computer aus die Heizung und die Kühlung des Luftthermostaten

ein- und ausgeschaltet werden. Auch kann die Dosierpumpe an- und abgestellt und das pneumatisch betätigte Absperrventil geöffnet und geschlossen werden. Des weiteren können die Temperaturen und Drücke des Vordruckbereiches und des Autoklavendruckbereiches durch den Computer vom Mikrocontroller abgefragt werden. Letzterer erhält diese Daten von den entsprechenden Digitalanzeigergeräten des Schalt- und Anzeigenschrankes und des Luftthermostaten, die ihre Werte wiederum von den zugehörigen Druckmeßumformern (DU1 und DU2 in Abb. III.1) und Pt100-Widerstandsthermometern beziehen. Durch das geschriebene Computerprogramm können die Temperatur im Luftthermostatschrank und der Druck im Autoklaven geregelt werden. Auch die Drehzahl des druckfest gekapselten Rührers (R1 in Abb. III.1) im Autoklavendeckel kann das Computerprogramm vom Mikrocontroller abfragen. Dieser erhält diese Information von dem entsprechenden Digitalanzeigergerät des Schalt- und Anzeigenschrankes. Das elektrisch betriebene Injektionsventil (EI in Abb. III.1) kann vom erstellten Computerprogramm aus über eine serielle Schnittstelle direkt betätigt werden.

Darüber hinaus kann das Computerprogramm die spektroskopischen Hauptdaten aus dem Dioden-Array-Spektrometer einlesen. Die Referenzdaten zur Lichtintensität werden vom AD-Wandler bezogen. Bei der Erstellung von Kinetiken werden die spektroskopischen Hauptdaten mit den zugehörigen Referenzdaten in korrigierender Weise miteinander verrechnet. Das Computerprogramm kann aufgenommene Kinetikdaten dreidimensional und frei drehbar darstellen. Neben Kinetiken können auch Einzelspektren erstellt werden.

Kurzbezeichnung	Bedeutung
AM1, AM2	analoge Manometer
AV1, AV2, AV3, AV4, AV5, AV6	Absperrventile
BS1, BS2	Berstsicherungen
DU1, DU2	Druckmeßumformer
EI	elektrisch betriebenes Injektionsventil
GF	Gasflasche
MC	Mikrocontroller
P1, P2	Pumpen
PC	Personal Computer
PV	pneumatisch betriebenes Absperrventil
R1, R2	Rührer
RV1, RV2, RV3	Rückschlagventile
WA	Wärmeaustauscher

Tabelle III.1: Erklärung der Kurzbezeichnungen in den Abbn. III.1, III.2 und III.3.

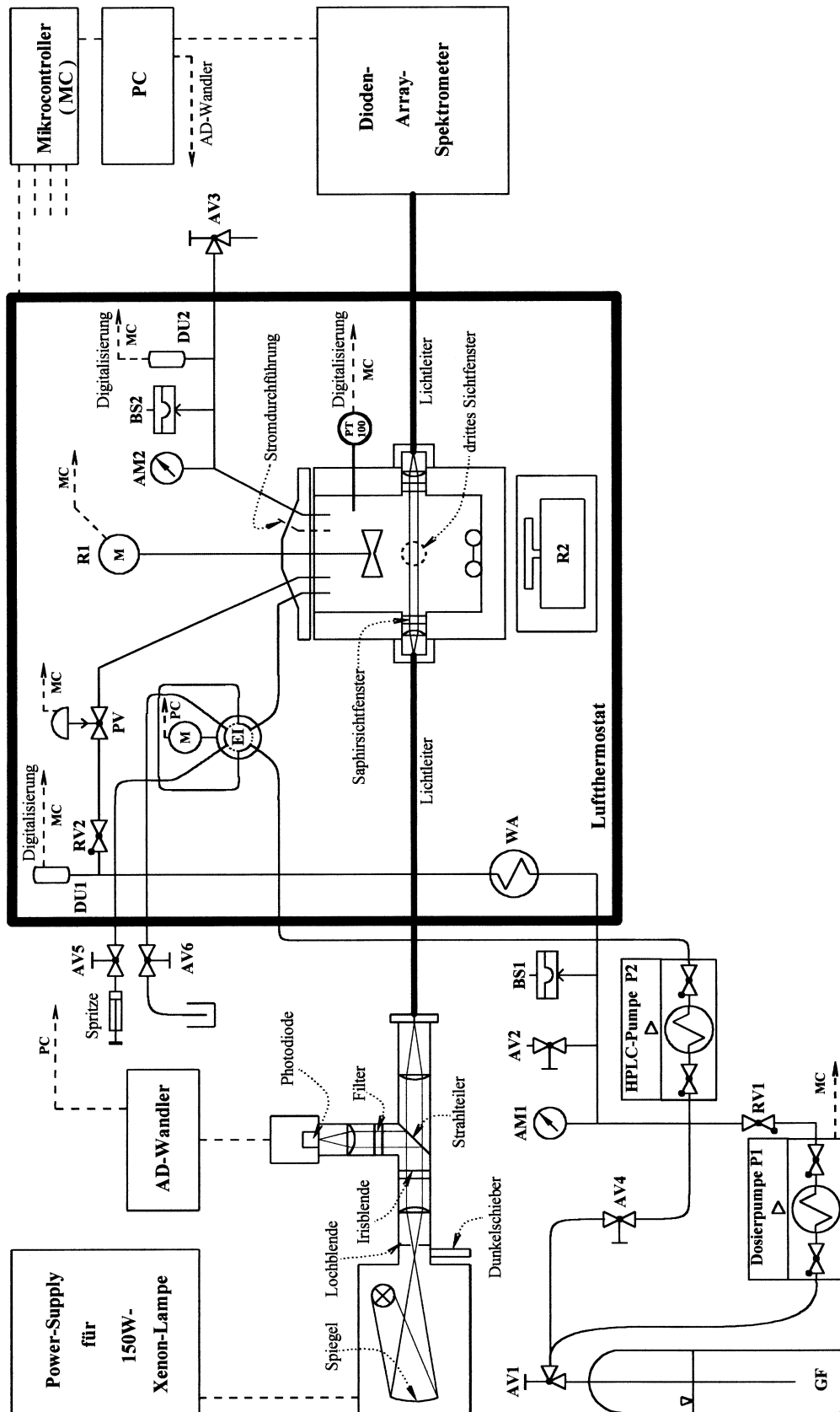


Abbildung III.1: Injektion durch Zudosieren mit einer Kolbenpumpe M305 (Firma Gilson) und Verwendung eines elektrisch betriebenen Injektionsventils –Apparaturaufbau 1 (teilweise Verwendung von Symbolen nach DIN 2429-2 [385]).

Die größte apparative Problematik der Hochdruckanlage stellte die Injektion dar. Zwei weitere getestete Injektionsmethoden seien noch in diesem Übersichts-kapitel vorgestellt.

#### Apparaturaufbau 2:

Abbildung III.2 zeigt in schematischer Darstellung einen Druckanlagen-aufbau, der eine Injektion ohne Veränderung des Drucks und der Temperatur in den Autoklaven ermöglicht. Hier entnimmt die eingesetzte HPLC-Pumpe (P2a und P2b in Abb. III.2) das Medium zum Aus-spülen einer gefüllten Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.2) nicht aus der Gasflasche (GF in Abb. III.2), sondern aus dem Autoklaven. Sie wird als Umwälzpumpe benützt. Wird genügend lange umgepumpt, so kann die Injektion als quan-titativ angesehen werden. Die aus dem Autoklaven in die Probenschleife zurückgespülte Menge des Injektionsgutes ist verschwindend gering.

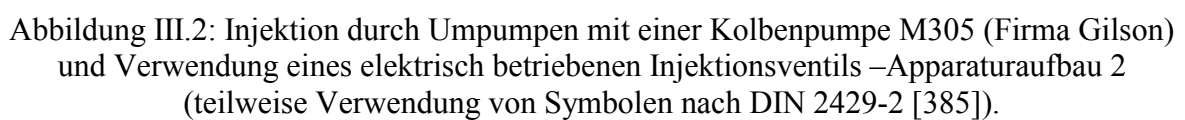
Um ein temperaturbedingtes Ausfallen von in Kohlendioxid gelösten Stoffen (z. B. Tenside) im Pumpenkopf zu vermeiden, ist es vorteilhaft, die zum Umpumpen des Druckbe-hälterinhalts eingesetzte HPLC-Pumpe innerhalb des Luftthermostaten zu verwenden. Die zur Verfügung stehende Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson ist gemessen an den Platzverhält-nissen innerhalb des Thermostatschrankes relativ groß. Sie wurde einerseits deshalb und andererseits um die Pumpenelektronik vor möglichen temperaturbedingten Schädigungen zu bewahren reversibel in zwei Teile aufgetrennt. Der Pumpenkopf mit Motor (P2b in Abb. III.2) wurde aus dem Gerät herausgenommen und in ein eigenes kleineres Gehäuse eingebaut. Er kann innerhalb des Luftthermostaten eingesetzt werden. Durch zwei Kabelverbindungen, die durch die Wand des Thermostatschrankes geführt sind, ist die Pumpenmotoreinheit (P2b in Abb. III.2) mit ihrer elektronischen Steuerung (P2a in Abb. III.2) verbunden. Die Pumpenein-heit kann so von außen her bedient werden. Damit durch das Entnehmen von Spülmedium aus dem Autoklaven keine zerstörerisch wirksamen Feststoffpartikel in den Pumpenkopf gelan-gen können, ist in die Zuleitung ein schützender In-line-Filter (IF in Abb. III.2) eingebaut.

Diese Injektionsmethode hat vom Prinzip her gegenüber der des Apparaturaufbaus 1 gewichtige Vorteile. Zum einen ändern sich durch eine Injektion der Druck und die Tempe-ratur im Autoklaven nicht. Somit können Experimente unter bestimmten Bedingungen vorge-nommen werden. Zum anderen besteht nicht die Gefahr, daß sich durch eine Injektion gefähr-lich hohe Drücke einstellen.

Mit der zur Verfügung stehenden HPLC-Pumpe (Kolbenpumpe M305; Firma Gilson) sind Injektionen nach diesem Versuchsaufbau störungsfrei aber nur bis zu Drücken von etwa 150 bar möglich. Bei höheren Drücken kommt es zur Selbstabschaltung der Pumpe, die nur einen Kolben hat. In der Ansaugphase wird der Kolben, bedingt durch den hohen Einlaß-druck, mit solcher Wucht zurückgeschlagen, daß der Pumpenmotor aus dem Takt gerät. Die Selbstabschaltung der Pumpe verhindert die Zerstörung ihrer Elektronik.

Mit einer leihweise von der Firma Knauer (Berlin) überlassenen Zweikolben-HPLC-Pumpe vom Typ WellChrom Micro-Star K-120 konnten Injektionen durch Umpumpen des Autoklaveninhalts bei einem Druck von 300 bar ohne eine Gerätestörung durchgeführt werden. Das Zweikolbensystem des Pumpenkopfes erlaubt das Anlegen auch von sehr hohen Einlaßdrücken. Darüber hinaus ist diese Pumpe sehr klein, so daß sie innerhalb des Luftther-mostaten ohne Zerlegung in zwei Teile verwendet werden kann und sie kann über eine seriel-le Schnittstelle von einem Computer aus befehligt werden. Aus finanziellen Gründen konnte sie jedoch noch nicht angeschafft werden. Ausgelegt ist diese Pumpe für Drücke bis zu 400 bar.





### Apparaturaufbau 3:

Das in den Apparaturaufbauten 1 und 2 verwendete elektrisch betriebene Injektionsventil ist nach der Katalogangabe des Herstellers für Drücke bis zu höchstens 345 bar geeignet. Innerhalb des schützenden Thermostatschrankes kann es ohne Gefahr, aber unter Überschreitung seiner Spezifikation, bis zu noch etwas höher liegenden Drücken eingesetzt werden (siehe auch die Punkte III.3.1.1.3 und III.3.1.6.1). Geeignete Injektionsventile für Nenndrücke bis zu mindestens 500 bar sind gegenwärtig nicht erhältlich.

Es wurde daher versucht, ein Injizieren in den Autoklaven auch bei sehr hohen Betriebsdrücken auf andere Weise als durch die Benützung eines Injektionsventils zu realisieren, so daß keine Gerätespezifikation überschritten werden muß. Als Alternativlösung wurde eine Injektion unter Verwendung zweier Dreiwege-Kugelhähne getestet. Sie sind nach der Angabe des Herstellers für Drücke bis zu 690 bar geeignet. Eine schematische Darstellung des Apparaturaufbaus mit dieser Injektionsmethode zeigt Abbildung III.3.

Durch die Werkstätten der Universität Regensburg wurden die beiden Dreiwege-Kugelhähne (EK1 und EK2 in Abb. III.3) mit elektrischen Stellantrieben versehen. Die Anbringung letzterer erfolgte, um eine computergesteuerte automatische Injektion und eine Datenerfassung vom Moment der Injektion an zu ermöglichen. Bei einer Handbetätigung der Kugelhähne würde außerdem die Thermostatisierung im Luftthermostaten gestört werden, da der Thermostatschrank zu ihrem Stellen geöffnet werden müßte. Die zum Zwecke der Fernbetätigung der Kugelhähne eingesetzten Servomotoren können vom Mikrocontroller (MC in Abb. III.3) aus gesteuert werden. Über die Vermittlung des Mikrocontrollers sind die Servos auch von einem Computerprogramm aus betätigbar. Es können Kugelhahnstellungen eingestellt werden, bei denen der interne Kugeldrehzapfen einen Durchlaß zwischen dem mittleren Hauptweg und einem der beiden weiteren Wege gewährt. Außerdem ist eine Mittelstellung ansteuerbar, in der ein Kugelhahn in beide Richtungen gesperrt ist. Die Kugelhähne (EK1 und EK2 in Abb. III.3) sind in die Apparatur so eingebaut, daß die mittleren Hauptwege zur Rückwand des Luftthermostaten weisen. Jeweils einer der beiden anderen Wege zeigt nach oben und einer nach unten. Die beiden mittleren Hauptwege der Kugelhähne sind in diesem Versuchsaufbau durch ein 1/4"-Hochdruckrohr miteinander verbunden, dessen Rauminhalt bekannt ist und das als Probenrohr verwendet wird. Jeweils der nach unten zeigende Weg der beiden Kugelhähne ist an das Drucksystem der Apparatur angeschlossen, der nach oben weisende steht unter Atmosphärendruck. Die Befüllung des Probenrohres mit Injektionsgut ist möglich, wenn beide Kugelhähne in der nach oben geöffneten Stellung stehen. Die oberen Anschlüsse der Kugelhähne sind mit geeigneten Adapterstücken zur Anbringung von Teflonkapillaren versehen. Da letztere durch die Thermostatschrankwand geführt werden können, ist ein Befüllen des Probenrohres bei geschlossenem Luftthermostaten mit Hilfe einer Spritze möglich. Die das Injektionsgut darstellende Flüssigkeit muß so lange durch das Probenrohr und die Kapillaren gepreßt werden, bis keine Luftblasen mehr am Ende des Befüllsystems austreten. Wenn das Probenrohr vollständig mit der zu injizierenden Lösung befüllt ist, sind die Kugelhähne auf die Mittelstellung zu bringen, welche einen Durchfluß in alle Richtungen sperrt. Das Injektionsgut kann nun gleichzeitig mit dem Druckbehälter und weiteren Peripheriegeräten innerhalb des Thermostatschrankes thermostatisiert werden. Im folgenden ist im Autoklaven ein bestimmter Druck einzustellen. Die Injektion kann dann folgendermaßen erfolgen: Bei geschlossenem pneumatisch betriebenen Ventil (PV in Abb. III.3) wird mit Hilfe der Dosierpumpe (P1 in Abb. III.3) im Vordruckbereich ein deutlich höherer Druck als im Autoklaven eingestellt. Eine Druckdifferenz von 50 bar kann zum Beispiel geeignet sein. Anschließend wird zuerst der dem Vordruckbereich angrenzende Kugelhahn (EK1 in Abb. III.3) so gestellt, daß das Probenrohr mit seinem Inhalt unter Druck gesetzt wird. Danach wird der andere Kugelhahn (EK2 in Abb. III.3) für einen Durchfluß zum Autoklaven hin geöffnet. Es

erfolgt nun ein Druckausgleich zwischen Vordruckbereich und Autoklavendruckbereich, der das Injektionsgut im Probenrohr in den Druckbehälter hineinreißt.

Ein Einstellen bestimmter Reaktionsbedingungen ist mit der Injektionsmethode des Überdruckausgleichs nicht möglich. Neben dem Anstieg des Drucks im Autoklaven durch die Injektion kommt es begleitend auch immer zu einer gewissen Temperaturerhöhung.

Für die Effektivität der Injektion durch den Druckausgleich ist es wichtig, daß eine große Menge Kohlendioxid durch das Probenrohr fließt. Dies wird durch das relativ große Volumen von 100 mL des Wärmeaustauschers (WA in Abb. III.3) im Vordruckbereich ermöglicht. Darüber hinaus wird die Durchspülung des Probenrohres mit zunehmenden Überdrücken im Vordruckbereich besser. Auch unter optimalen Bedingungen ist die Injektion durch Druckausgleich aber nicht vollständig. Eine qualitative Einspritzung des Injektionsgutes in den Autoklaven ist möglich, es verbleiben jedoch Reste davon im Probenrohr und im an den Autoklavendruckbereich angrenzenden Kugelhahn (EK2 in Abb. III.3). Quantitativ reproduzierbare Injektionen sind mit dieser Injektionsmethode nicht realisierbar. Die Vollständigkeit der Injektion kann verbessert werden, wenn der Druckausgleich mehrere Male hintereinander ausgeführt wird. Dem sind jedoch Grenzen gesetzt, da bei den Folgeinjektionen bei immer noch höheren Drücken gearbeitet werden muß. Auch wird durch das Ausführen von mehrfachen Druckausgleichsinjektionen das Beobachten einer auswertbaren Reaktionskinetik zunichte gemacht, da zwischen den verschiedenen Injektionsvorgängen relativ viel Zeit verstreicht.

Es muß Vorsorge getroffen sein, daß das Injektionsgut in der Probenschleife nicht in den Vordruckbereich hineingedrückt wird, wenn aus irgendeinem Grund der Autoklavendruckbereich unter einem höheren Druck steht und gleichzeitig die Kugelhähne in entsprechende Stellungen gebracht werden. Deswegen ist auf der Druckeinlaßseite des an den Vordruckbereich angrenzenden Kugelhahnes (EK1 in Abb. III.3) eine Rückschlagventileinrichtung (RV3 in Abb. III.3) angebracht.

Die zuerst getestete Methode zur Injektion in den unter Druck stehenden Autoklaven war die des Überdruckausgleichs unter Verwendung der Kugelhähne (Apparaturaufbau 3). Da eine reproduzierbar quantitative Injektion auf diese Art und Weise nicht verwirklicht werden konnte und aufgrund mehrerer technischer Probleme, wurde diese Vorgehensweise zum Injizieren verworfen. Die Apparatur wurde umgebaut und das Computerprogramm umgeschrieben.

Als nächstes wurde angestrebt, die Injektion mittels des elektrisch betriebenen Injektionsventils und einer HPLC-Pumpe unter Umpumpen des Autoklaveninhalts in reproduzierbar quantitativer Weise zu realisieren (Versuchsaufbau 2). Die hierfür gekaufte Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson erfüllte jedoch nicht die Erwartungen, die nach den Ausführungen des Vertreters der Vertreiberfirma an sie gestellt werden durften. Sie ist für Einlaßdrücke höher als 150 bar nicht geeignet. Die Zweikolben-HPLC-Pumpe vom Typ WellChrom Micro-Star K-120 von der Firma Knauer, die mit Vordrücken von mindestens 300 bar belastbar ist, konnte aus finanziellen Gründen noch nicht angeschafft werden. Dies wäre jedoch sinnvoll, da mit ihr eine Injektion gemäß Versuchsaufbau 2 auch bei höheren Drücken ohne eine Gerätestörung erfolgen kann. Diese Injektionsmethode ist vom Prinzip her als die Beste der getesteten zu bewerten.

Als Kompromißlösung muß eine Injektion derzeit noch mittels des elektrisch betriebenen Injektionsventils und der Kolbenpumpe M305 unter Zudosieren von Kohlendioxid aus der Gasflasche erfolgen (Versuchsaufbau 1). Der Dampfdruck dieses Gases bei Raumtemperatur verursacht auf der Einlaßseite dieser Pumpe noch keine Funktionsstörung des Geräts. Das Computerprogramm wurde auf diese Injektionsmethode hin zugeschnitten.

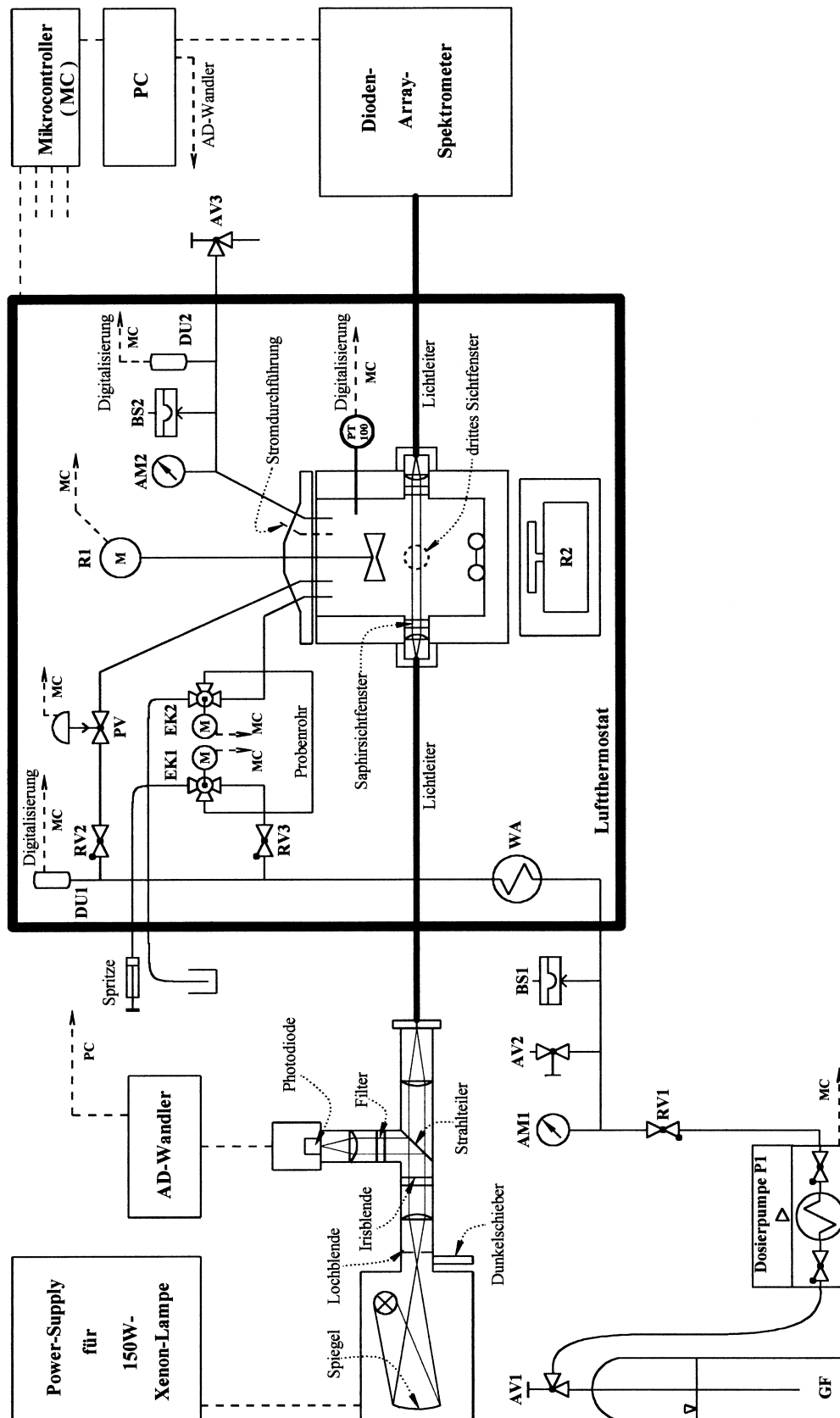


Abbildung III.3: Injektion durch Überdruckausgleich zwischen Vordruck- und Autoklaven-druckbereich unter Verwendung von zwei Dreiweg-Kugelhähnen – Apparaturaufbau 3 (teilweise Verwendung von Symbolen nach DIN 2429-2 [385]).

Als Alternative zum Injizieren wurde noch eine Verfahrensweise getestet, bei der zwei Reaktionspartner zunächst abgetrennt voneinander im Druckbehälter vorgelegt und dann zu einem geeigneten Zeitpunkt zusammengeführt werden. Vorteile dieser Experimentiermethode sind, daß prinzipiell quantitatives Arbeiten möglich ist und daß sich die Druck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven während eines Versuchsablaufs nicht verändern, wenn man von den Auswirkungen einer immer vorhandenen gewissen Undichtigkeit absieht. Die Durchmischung der beiden Stoffe kann durch den druckfest gekapselten Rührer im Autoklavendeckel veranlaßt werden. Mit seiner Hilfe ist es möglich, mechanische Kräfte in den geschlossenen und unter Druck stehenden Autoklaven hinein zu übertragen. Es können damit spezielle Mechanismen betätigt werden, die eine Zusammenführung der getrennt vorgelegten Stoffe bewirken.

Für erste Tests dieser Experimentiermethode wurde eine Einsatzschale (siehe Punkt III.3.1.7) entwickelt, die mit Hilfe des druckfest gekapselten Rührers geöffnet und abgedeckt werden kann. Es ist möglich, diese in allen drei beschriebenen Apparaturaufbauten als zusätzliche Funktionseinheit zu verwenden. Wegen verschiedener experimenteller Schwierigkeiten mit der Einsatzschale ist das Arbeiten mit einer der besser funktionierenden Injektionsmethoden jedoch zu bevorzugen.

Hin und wieder ist es von Interesse, auf den Druckbehälterboden sehen zu können, besonders dann, wenn überprüft werden soll, ob eine in den Autoklaven eingesetzte Substanz vollständig im komprimierten Kohlendioxid gelöst wurde. Durch das vordere Sichtfenster des Druckbehälters ist es nicht möglich, den Boden zu betrachten, da das Schauglas hierfür nicht in geeigneter Weise in die Wandung des Autoklaven eingebracht ist bzw. einen zu geringen Durchmesser besitzt. Es wurde deswegen ein Spiegeleinsatz entwickelt, der in die Kammer des Druckbehälters hineingestellt werden kann und der einen Blick auf den Boden gewährt, wenn man durch das vordere Sichtfenster des Autoklaven sieht (siehe Punkt III.3.1.8).

## III.2 Rechtslage zum Thema Geräte- und Arbeitssicherheit

Hochdruckapparaturen stellen naturgemäß eine besondere Bedrohung von Leben und Gesundheit dar. Es ist daher für alle Beteiligten von größter Wichtigkeit, die einschlägigen Sicherheitsvorschriften und Gesetze zu kennen und zu beachten. Zu diesem Zwecke wurde der Rat des *Bayerischen Landesamts für Arbeitsschutz, Arbeitsmedizin und Sicherheitstechnik* (München) und der *Zertifizierungsstelle für Druckgeräte vom TÜV Süddeutschland* (München) eingeholt. Ebenso wurde das *Gewerbeaufsichtsamt München-Land* konsultiert. Die Resultate der vorgenommenen Besprechungen sind im Text dieses Kapitels zusammengefaßt<sup>15</sup>.

Zuerst seien die Bestimmungen des **Gerätesicherheitsgesetzes (GSG)** [587] abgehandelt, die für den vorliegenden Zusammenhang von Bedeutung sind:

Nach § 1 GSG gilt es für das gewerbsmäßige Inverkehrbringen technischer Arbeitsmittel und nach § 1a GSG auch für die Errichtung und den Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen, durch die Beschäftigte und Dritte gefährdet werden können. Zu den überwachungsbedürftigen Anlagen zählen nach § 2 Abs. 2a Nr.2 GSG auch Druckbehälteranlagen.

Die §§ 1 und 1a GSG verpflichteten die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH zur Beachtung des Gerätesicherheitsgesetzes beim Verkauf der Hochdrucksichtzelle mit ihren Zubehörgeräten an die Universität Regensburg. Auch die Firma Heinsch, durch die der Druckbe-

---

<sup>15</sup> Stand der Recherche: Oktober 2000

hälter konstruiert und hergestellt wurde, mußte dieses Gesetz für das gewerbsmäßige Überlassen des Autoklaven an die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH beachten.

Für den Fall, daß ein Druckbehälter nach eigenen Plänen in der Feinmechanik-Werkstatt der Universität Regensburg zu Forschungszwecken hergestellt wird, besitzt das Gerätesicherheitsgesetz nach § 1a GSG ebenso Gültigkeit, da Beschäftigte und Dritte gefährdet werden können.

Überwachungsbedürftige Anlagen werden durch den dritten Abschnitt des Gerätesicherheitsgesetzes reglementiert. Sie stehen nach § 2 Abs. 2a Satz 4 GSG den Arbeitseinrichtungen im Sinne des § 2 Abs. 1 GSG gleich. Somit findet bei Druckbehälteranlagen auch der zweite Abschnitt des Gerätesicherheitsgesetzes, der sich nur mit technischen Arbeitsmitteln befaßt, Anwendung. Dies gilt auch dann, wenn der Druckbehälter nur zu Forschungszwecken verwendet werden soll und nicht gewerbsmäßig oder selbständig im Rahmen einer wirtschaftlichen Unternehmung in Verkehr gebracht wird.

Der dritte Abschnitt des Gesetzes gibt besondere Vorschriften für die Errichtung und den Betrieb überwachungsbedürftiger Anlagen, zu denen auch Druckbehälteranlagen gehören. Nach § 11 GSG ist die Bundesregierung ermächtigt, zum Schutz von Beschäftigten und Dritten vor Gefahren durch überwachungsbedürftige Anlagen Rechtsverordnungen zu bestimmen. Für Druckbehälter wurde diesbezüglich die *Druckbehälterverordnung (DruckbehV)* [588] erlassen.

Der in dieser Arbeit beschriebene Autoklav ist aber nach § 2 Abs. 1 Nr. 24a der Druckbehälterverordnung von der Anwendung derselben ausgeschlossen. Er besitzt nämlich ein Innenvolumen von genau und nicht mehr als 0,1 Liter und wird dadurch von der Druckbehälterverordnung gerade nicht mehr erfaßt.

Auch die Rohrleitungen der Hochdruckapparatur fallen nicht in den Anwendungsbereich der Druckbehälterverordnung. Nach § 3 Abs. 9 Satz 1 DruckbehV sind nur Rohre mit mehr als 0,1 bar Betriebsüberdruck zur Fortleitung brennbarer, ätzender oder giftiger Gase, Dämpfe oder Flüssigkeiten Rohrleitungen im Sinne der Druckbehälterverordnung. Zwar wird der als Minimum festgesetzte Betriebsüberdruck weit überschritten, doch wird die Hochdruckapparatur nur mit gasförmigem, flüssigem oder überkritischem Kohlendioxid betrieben, welches weder brennbar, noch ätzend oder giftig ist.

Damit gibt es keine gesetzliche Vorschrift, die dazu zwingt, die Hochdruckapparatur wiederkehrenden Prüfungen durch einen Sachverständigen zu unterziehen. Auch eine Prüfung vor Inbetriebnahme war somit keine gesetzlich verankerte Pflicht. Trotzdem wurde der Druckbehälter, der bei Gültigkeit der Druckbehälterverordnung nach § 8 Abs. 1 DruckbehV in die Prüfgruppe II fallen würde, aus Sorgsamkeit Prüfungen nach § 9 Abs. 2 der Druckbehälterverordnung unterzogen. Die Firma Heinsch unterzog den Autoklaven einer Abnahmeprüfung durch einen Sachkundigen und erstellte eine Herstellerbescheinigung. Als Bestandteil einer Druckapparatur wurde der Druckbehälter zusammen mit verschiedenen Peripheriegeräten und Verrohrungen von der Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH noch einmal geprüft, bevor er an die Universität Regensburg ausgeliefert wurde.

Der zweite Abschnitt des Gerätesicherheitsgesetzes beschäftigt sich mit dem Inverkehrbringen und Ausstellen von technischen Arbeitsmitteln. Diesen stehen überwachungsbedürftige Anlagen gleich. Nach § 3 Abs. 1 Satz 1 GSG dürfen technische Arbeitsmittel nur in den Verkehr gebracht werden, wenn sie den in den einschlägigen Rechtsverordnungen nach § 4 GSG gestellten Anforderungen entsprechen und Leben oder Gesundheit nicht gefährdet werden.

Für den in dieser Arbeit beschriebenen Druckbehälter gab es zur Zeit seiner Inverkehrbringung im Dezember 1997 jedoch keine passende Rechtsverordnung nach § 4 GSG.

Die *Sechste Verordnung zum Gerätesicherheitsgesetz (6. GSGV)* [589] greift nicht, da der Druckbehälter nicht den dort dargelegten Kriterien eines einfachen Druckbehälters entspricht.

Ansonsten gibt es seit dem 29. Mai 1997 die *Richtlinie 97/23/EG über Druckgeräte (DruckgeräteRL)* [590] des Europäischen Parlaments und des Rates der Europäischen Union zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten. Erst der 29. Mai 1999 war allerdings der Stichtag, bis zu dem die erforderlichen nationalen Rechts- und Verwaltungsvorschriften erlassen sein sollten, um dieser Richtlinie nachzukommen. Seit dem 29. November 1999 sollten diese gemäß Art. 20 Abs. 1 DruckgeräteRL in den Mitgliedstaaten der Europäischen Union dann national anzuwenden sein. In Deutschland ist durch den Gesetzgeber aber bis heute noch keine solche Verordnung erlassen worden, die auf die Druckgeräte richtlinie Bezug nimmt und sie ins nationale Recht einbindet<sup>15</sup>. Die in diesem Zusammenhang geplante *14. Verordnung zum Gerätesicherheitsgesetz (14. GSGV)* ist beim *Bundesministerium für Arbeit und Sozialordnung* in Vorbereitung und noch nicht in gültiges deutsches Recht umgesetzt. Trotz der mangelhaften nationalen Einbindung der Druckgeräte richtlinie darf diese auch in Deutschland seit dem 29. November 1999 optional angewendet werden. Nach der Rechtsprechung des Europäischen Gerichtshofs zur Anwendbarkeit nicht fristgerecht umgesetzter Richtlinien gelten Richtlinienbestimmungen, die subjektiv-öffentliche Rechte für Bürger begründen, nämlich unmittelbar zu Gunsten der Betroffenen. Die Bundesregierung ist verpflichtet, bis spätestens zum 29. Mai 2002 die europäische Druckgeräte richtlinie vollständig in das nationale Recht einzubinden. Nach Verstreichen dieses Zeitpunkts dürfen Druckgeräte nur noch entsprechend der Druckgeräte richtlinie in Verbindung mit der bis dahin noch zu erlassenden 14. GSGV in Verkehr gebracht werden. Die nach § 11 GSG erlassene Druckbehälterverordnung wird dann voraussichtlich in einer bislang erst als Entwurf bestehenden *Betriebsmittelverordnung* aufgehen. Durch diese werden die Regelungen für den Betrieb und die wiederkehrenden Prüfungen getroffen werden, die die Druckgeräte richtlinie nicht gibt. Da die Druckgeräte richtlinie erst seit dem 29. November 1999 optional angewendet werden kann, war sie für das Inverkehrbringen der in dieser Arbeit beschriebenen Druckanlage durch die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH im Dezember 1997 an die Universität Regensburg noch nicht relevant.

Soll in der Zukunft ein Hochdruckbehälter im Eigenbau in der universitätseigenen Feinmechanikwerkstatt angefertigt werden und soll oder muß die Druckgeräte richtlinie beachtet werden, so müssen die in den Anhängen dieser Richtlinie enthaltenen sicherheitstechnischen Anforderungen erfüllt werden.

Weitere einschlägige Rechtsverordnungen nach § 4 GSG für den Druckbehälter und die Rohrleitungen der Hochdruckanlage gab und gibt es nicht.

Fehlt eine solche einschlägige Rechtsverordnung oder wird eine optional anwendbare Rechtsverordnung nicht beachtet, so bekommt § 3 Abs. 1 Satz 2 GSG Bedeutung. Dieser besagt, daß technische Arbeitsmittel, für die in den Rechtsverordnungen keine Anforderungen enthalten sind, nur dann in den Verkehr gebracht werden dürfen, wenn sie nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik sowie den Arbeitsschutz- und Unfallverhütungsvorschriften so beschaffen sind, daß Benutzer oder Dritte bei ihrer bestimmungsgemäßen Verwendung gegen Gefahren aller Art für Leben oder Gesundheit weitestgehend geschützt sind.

Zu den allgemein anerkannten Regeln der Technik werden nach § 3 Abs. 1 der *Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Gesetz über technische Arbeitsmittel* die technischen Regeln des *Deutschen Instituts für Normung (DIN)*, des *Verbandes Deutscher Elektrotechniker (VDE)* und des *Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches (DVGW)* gezählt.

§ 4 der gleichen Verwaltungsvorschrift nennt unter anderem die Regeln des *Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften*, des *Vereins Deutscher Ingenieure (VDI)* und des *Verbandes der Technischen Überwachungsvereine (TÜV)* als einschlägige Regeln der Sicherheitstechnik. Dazu gehören die *AD-Merkblätter* der *Arbeitsgemeinschaft*

*Druckbehälter (AD)* und die im *Bundesarbeitsblatt (BARbBl)* bekanntgemachten *Technischen Regeln zur Druckbehälterverordnung (TRB)*.

§ 3 Abs. 1 Satz 2 GSG besitzt laut § 3 Abs. 2 GSG dann keine Gültigkeit, wenn ein technisches Arbeitsgerät als Sonderanfertigung nach den schriftlichen Angaben dessen, der es verwenden will, hergestellt worden ist. Die in dieser Arbeit beschriebene und von der Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH bezogene Druckbehälteranlage ist eine solche Sonderanfertigung im Sinne des § 3 Abs. 2 GSG. Auch wenn in der Feinmechanik-Werkstatt der Universität Regensburg nach eigenen Plänen ein Druckbehälter nur zu nichtgewerblichen Forschungszwecken hergestellt werden würde, dann wären alle Voraussetzungen für die Gültigkeit des § 3 Abs. 2 GSG gegeben. Die durch § 3 Abs. 2 GSG gegebene Ausnahmeregelung für Sonderanfertigungen begründet sich durch die Absicht des Gesetzgebers, die technologische Entwicklung nicht durch eine gesetzliche Überreglementierung zu blockieren.

Nach § 3 Abs. 1 Satz 3 GSG darf von den allgemein anerkannten Regeln der Technik sowie den Arbeitsschutz- und Unfallverhütungsvorschriften jedoch nur abgewichen werden, wenn die gleiche Sicherheit auf andere Weise gewährleistet ist. Dies gilt auch dann, wenn § 3 Abs. 1 Satz 2 GSG aufgrund § 3 Abs. 2 GSG keine Gültigkeit besitzt.

Im Falle eines Unfalls würde im Zuge einer Untersuchung unter anderem ermittelt, inwieweit von der Sicherheit des Druckbehälters nach menschlichem Ermessen ausgegangen werden konnte. Wurden die einschlägigen Rechtsvorschriften bzw. die allgemein anerkannten Regeln der Technik sowie die Arbeitsschutz- und Unfallverhütungsvorschriften eingehalten, so ist der Hersteller des Druckgerätes frei von Verschulden. Wurde von diesen Regeln jedoch abgewichen, so muß der Hersteller beweisen können, daß die Sicherheit auf andere Weise gewährleistet war. Dies gilt auch, wenn ein Druckbehälter nach eigenen Plänen in der Feinmechanik-Werkstatt der Universität nur zu nichtgewerblichen Forschungszwecken hergestellt wurde.

Meistens ist es nicht leicht, die Sicherheit eines Druckbehälters nachzuweisen, wenn man sich außerhalb des Rahmens der allgemein anerkannten Regeln und Vorschriften bewegt. Deswegen ist ein Einhalten derselben vorzuziehen, solange Abweichungen nicht unbedingt erforderlich sind. Wird von den allgemein anerkannten Regeln der Technik sowie den Arbeitsschutz- und Unfallverhütungsvorschriften aus zwingenden Gründen abgewichen, so empfiehlt es sich, schriftliche Unterlagen darüber niederzulegen, die eine entsprechende Sicherheit der Druckapparatur beweisen.

Durch das **Produkthaftungsgesetz (ProdHaftG)** [591] ist festgelegt, inwiefern im Falle eines Unfalls Ansprüche nach § 823 (Schadensersatzpflicht) und § 847 (Schmerzensgeld) des *Bürgerlichen Gesetzbuches (BGB)* [592] gegen den Hersteller bestehen. Der Begriff „Hersteller“ im Sinne des Produkthaftungsgesetzes ist nicht nur auf den gewerblichen Bereich beschränkt. Wird nach eigenen Plänen in einer Universitätswerkstatt ein Druckbehälter nur zu Forschungszwecken hergestellt, so ist das Produkthaftungsgesetz auch von Gültigkeit.

Im Sinne der eigenen Gesundheit und der anderer und um mögliche rechtliche Folgen einer mit Fehlern versehenen laienhaften Druckbehälterkonstruktion von vornherein auszuschließen, wurde auf eine Eigenentwicklung des Druckbehälters in der universitätseigenen Feinmechanikwerkstatt verzichtet. Ein weiterer Grund ist die langwierige Entwicklungszeit, die ein solches Vorhaben in Anspruch genommen hätte. Eine freiwillige Prüfung durch den TÜV wäre darüber hinaus im eigenen Interesse durchzuführen gewesen. Im Einvernehmen mit Prof. Dr. Werner Kunz und Prof. Dr. Georg Schmeer wurde daher ein Fertigungsauftrag für den Druckbehälter an die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH vergeben. Diese wiederum gab ihn an die im Druckgerätebau erfahrene Firma Heinsch weiter.



Zum Abschluß des Kapitels über Rechtsgrundlagen im Zusammenhang mit der Arbeitssicherheit an der errichteten Hochdruckanlage sei noch auf das *Arbeitsschutzgesetz (ArbSchG)* [593] hingewiesen. Es dient nach § 1 dieses Gesetzes dazu, Sicherheit und Gesundheitsschutz der Beschäftigten bei der Arbeit durch Maßnahmen des Arbeitsschutzes zu sichern und zu verbessern. Beschäftigte im Sinne dieses Gesetzes sind nach § 2 Abs. 2 ArbSchG unter anderen Arbeitnehmer, zur Berufsbildung Beschäftigte und Beamte. Arbeitgeber im Sinne dieses Gesetzes sind nach § 2 Abs. 3 ArbSchG natürliche und juristische Personen und rechtsfähige Personengesellschaften, die Personen nach § 2 Abs. 2 ArbSchG beschäftigen. Die Universität Regensburg und ihre verschiedenen Institute gehören demnach auch zur Gruppe der Arbeitgeber. Durch das Arbeitsschutzgesetz sind im Sinne der Arbeitssicherheit Pflichten und Rechte von Arbeitgebern und Beschäftigten festgesetzt.

Nach § 4 ArbSchG hat der Arbeitgeber bei seinen Maßnahmen des Arbeitsschutzes unter anderem von dem Grundsatz auszugehen, daß eine Gefährdung für Leben und Gesundheit möglichst vermieden und die verbleibende Gefährdung möglichst gering gehalten wird. Weitere Grundsätze sind, daß Gefahren an ihrer Quelle zu bekämpfen sind und daß bei den Maßnahmen des Arbeitsschutzes der Stand der Technik zu berücksichtigen ist.

Zu den Pflichten der Beschäftigten gehört es nach § 15 Abs. 1 ArbSchG, daß sie nach ihren Möglichkeiten sowie gemäß der Unterweisung und Weisung des Arbeitgebers für ihre Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit Sorge tragen. Im gleichen Sinne haben die Beschäftigten auch für die Sicherheit und Gesundheit der Personen zu sorgen, die von ihren Handlungen oder Unterlassungen bei der Arbeit betroffen sind. § 15 Abs. 2 ArbSchG beinhaltet, daß die Beschäftigten Geräte, Arbeitsmittel, Schutzvorrichtungen und die ihnen zur Verfügung gestellte persönliche Schutzausrüstung bestimmungsgemäß zu verwenden haben.

Für das Vorhandensein von Gehörschützern, Ohrenstopfen und Schutzbrillen vor Ort wurde Sorge getragen. Es sei darauf hingewiesen, daß bei Einsatz des über Elektromotor betriebenen druckfest gekapselten Magnetrührers im Deckel des Hochdruckbehälters die Abdeckvorrichtung über dem Keilriemen angebracht werden muß, die zum Zwecke des Arbeitsschutzes extra in der Feinmechanikwerkstatt der Universität Regensburg angefertigt wurde (siehe Punkt III.3.1.1.3.2). Bei laufendem Rührer besteht ansonsten die Gefahr, daß sich der Experimentator eventuell schwer verletzt.

### III.3 Detaillierte Beschreibungen

Der Aufbau der in dieser Arbeit beschriebenen Druckapparatur bedeutete für den *Lehrstuhl für Physikalische Chemie II (Solution Chemistry)* von Prof. Dr. W. Kunz an der Universität Regensburg den Einstieg in ein neues Forschungsgebiet und in die Hochdrucktechnik. Zur Errichtung der Anlage mußte ein großer zeitlicher und finanzieller Aufwand betrieben werden, und es war sehr viel Basisarbeit zu erbringen. Um für Diplomanden und Doktoranden, die in Zukunft an der Apparatur beschäftigt sein werden, den Einstieg in die Arbeit mit der Anlage zu erleichtern und um erste gemachte experimentelle Erfahrungen weitergeben zu können, sind detaillierte Beschreibungen notwendig. Sie sollen in den Unterpunkten dieses übergeordneten Gliederungspunktes gegeben werden. Außerdem werden ganz bewußt nicht nur die erfolgreichsten Experimentierweisen herausgegriffen, sondern es werden auch problematische Zusammenhänge angesprochen. Auch oder gerade aus letzteren können in Zukunft an der Apparatur arbeitende Experimentatoren wertvolle Erkenntnisse gewinnen.

### III.3.1 Drucksystem

Das Drucksystem stellt den wesentlichsten Teil der aufgebauten Apparatur zum Experimentieren mit komprimiertem Kohlendioxid dar. Es sei aus diesem Grund als erstes genauer dargestellt. Eine Untergliederung des Drucksystems wird in dieser Arbeit in der Art und Weise vorgenommen, daß zwischen einem Vor- und Autoklavendruckbereich unterschieden wird. Einige Apparaturbestandteile lassen sich keinem der beiden Bereiche eindeutig zuordnen. Hierzu gehören die Gasflasche (GF gemäß Tab. III.1), die Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) und das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1).

#### III.3.1.1 Autoklavendruckbereich

Der Autoklavendruckbereich der Druckapparatur wird durch das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) vom Vordruckbereich abgetrennt. Er erstreckt sich von dort bis hin zu dem zur Druckentspannung im Autoklaven dienenden Ablaßventil (AV3 gemäß Tab. III.1). Erfolgt eine Injektion mittels Zudosieren durch eine HPLC-Pumpe (P2 in Abb. III.1), so stellt deren Pumpenkopf eine weitere Grenze des Autoklavendruckbereiches dar (Apparaturaufbau 1; siehe Punkt III.1). Wird der Druckbehälterinhalt zu Injektionszwecken mit einer HPLC-Pumpe (P2 in Abb. III.2) umgewälzt, so gehört der gesamte Kreislauf zum Autoklavendruckbereich mit dazu (Apparaturaufbau 2; siehe Punkt III.1). Im Falle, daß eine Injektion in den Druckbehälter mittels Überdruckausgleich erfolgt (Apparaturaufbau 3; siehe Punkt III.1), stellt der an den Druckbehälter angrenzende elektrisch betätigte Kugelhahn (EK2 in Abb. III.3) eine Grenze des Autoklavendruckbereiches dar. Wegen seiner Komplexität wird das Thema „Injektion“ unter einem eigenen Kapitelabschnitt (siehe Punkt III.3.1.6) abgehandelt. Dort werden auch die hierfür verwendeten Gerätschaften genau beschrieben. Der wichtigste Bestandteil des Autoklavendruckbereiches ist der Druckbehälter selbst.

##### III.3.1.1.1 Druckbehälter

Das Kernstück der Apparatur ist ein Druckbehälter, welcher sich aus einem dickwandigen Hohlzylinder und einem Deckel, mit dem das oben offene Stahlgefäß verschlossen werden kann, zusammensetzt. Um eine Verschraubung der beiden Bestandteile des Autoklaven zu ermöglichen, besitzen sie jeweils einen Flansch. Der Druckbehälter wurde als Sonderanfertigung über die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH (Engelsdorf) bezogen und durch die Firma Heinsch (Wurzen) gemäß der geltenden technischen Regeln konstruiert und hergestellt. Dabei wurden neben den eigenen Vorgaben auch solche von Herrn Prof. Dr. G. Schmeer und Herrn Prof. Dr. W. Kunz berücksichtigt. Eine Schnittzeichnung des mit dem Deckel verschraubten dickwandigen Hohlzylinders zeigt Abbildung VII.4 des Kapitels „Anlagen“. Man beachte auch die Hinweise zu den in den technischen Zeichnungen verwendeten Kurzbezeichnungen auf Seite 475.

###### III.3.1.1.1.1 Technische Daten

Der Autoklav darf nach Angabe des Herstellers mit einem Maximaldruck von 500 bar belastet und einer Maximaltemperatur von 60 °C ausgesetzt werden. Im geschlossenen Zustand besitzt der Druckbehälter ein Innenvolumen von 100 ml.

Zelle und Deckel sind aus gut kaltumformbarem, gut schweißbarem, wenig magnetisierbarem und korrosionsbeständigem austenitischem Edelstahl der Werkstoffkennzeichnung 1.4571 (Kurzname: X 6 CrNiMoTi 17 12 2) angefertigt, welcher häufig in der Chemie- und Nahrungsmittelindustrie verwendet wird [388]. Nach dem AD-Merkblatt W2 [415] der „Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter“ (AD) ist dieses Material für den Bau von Druckbehältern geeignet. Der Werkstoff ist sprödebruchunempfindlich und kaltzäh, was eine Verwendung im Druckbehälterbau – auch noch bei tieferen Temperaturen – zuläßt [394]. Nach DIN EN 10088-1 [389] können für dieses Material die Dichte zu  $8,0 \text{ kg/dm}^3$ , der mittlere Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen  $20 \text{ °C}$  und  $100 \text{ °C}$  zu  $16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , die Wärmeleitfähigkeit bei  $20 \text{ °C}$  zu  $15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , die spezifische Wärmekapazität bei  $20 \text{ °C}$  zu  $500 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  und der spezifische elektrische Widerstand bei  $20 \text{ °C}$  zu  $0,75 \text{ }\Omega\text{mm}^2\text{m}^{-1}$  als Anhaltswerte veranschlagt werden.

Ein Abnahmeprüfzeugnis vom Typ 3.1B nach DIN EN 10204<sup>16</sup> [392] zum Material des Druckbehälters mit detaillierten Informationen zu den Ergebnissen der gemäß DIN 17440<sup>17</sup> [394] und DIN EN 10088-3<sup>18</sup> [395] durchgeführten Werkstoffprüfungen zeigen die Abbildungen VII.1 und VII.2 im Kapitel „Anlagen“. Das Zeugnis bestätigt die Konformität der Eigenschaften des Materials mit den Qualitätsanforderungen der Normen DIN 17440 [394] und DIN EN 10088-3 [395] an einen Edelstahl der Werkstoffbezeichnung 1.4571. Der Inhalt des Werkstoffzertifikats sei im folgenden etwas näher beleuchtet:

Nach der vorgenommenen Schmelzenanalyse (zugeteilte Schmelzennummer: B1338) sind Chrom (16.9 Gew.-%), Nickel (12.0 Gew.-%), Molybdän (2.2 Gew.-%) und Mangan (1.7 Gew.-%) in Übereinstimmung mit den Vorgaben der Normen die Hauptlegierungsbestandteile des Edelstahls. Der Zusatz Chrom bewirkt eine Erhöhung der Härte, der Warmfestigkeit und der Resistenz gegenüber korrosiv wirkenden Stoffen. Durch den Stahlveredler Nickel wird die Korrosionsbeständigkeit des Materials noch einmal gesteigert. Nickel als Legierungsbestandteil bewirkt außerdem eine Zunahme der Zähigkeit des Stahls. Der Legierungszusatz Mangan erhöht seine Härte [396].

Als Wärmebehandlung des Materials wird auf dem Werkstoffzertifikat einstündiges Lösungsbehandeln (engl. Fachbegriff: Solution treatment) bei  $1080 \text{ °C}$  mit anschließendem Abschrecken (engl. Fachbegriff: Quenching) durch Wasser angegeben. Das Lösungsbehandeln entspricht einem Wärmebehandeln mit dem Ziel, ausgeschiedene Bestandteile in feste Lösung zu bringen und zu halten [397].

Im Zugversuch wurde bei Raumtemperatur die 0,2 %-Dehngrenze, die 1 %-Dehngrenze, die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung ermittelt. Die genauen Bedeutungen und Bestimmungsarten dieser mechanischen Materialeigenschaften ist durch DIN EN 10002-1 [398] festgelegt. Besondere Zugproben sind nach DIN 50125 [399] zugelassen. Die durch die Werkstoffprüfung ermittelten Werte dieser mechanisch-technischen Größen erfüllen die Vorgaben der DIN 17440 [394] für einen Stahl der Werkstoffnummer 1.4571, wie aus Tabelle III.2 leicht ersichtlich ist. Von besonderer Bedeutung für den Druckbehälterbau aus austenitischem Edelstahl ist die 1 %-Dehngrenze. Sie wird in den meisten Fällen als Kennwert für die Bemessung der Behältergeometrie in Verbindung mit einem zugeordneten Sicherheitsbeiwert verwendet [415]. Maßgebend für die Konstruktionsberechnung ist der in der entsprechenden Norm angegebene Mindestwert. Nach DIN 17440 [394] muß die 1 %-Dehngrenze für den Werkstoff 1.4571 mindestens  $245 \text{ Nmm}^{-2}$  betragen. Unter gewissen Voraussetzungen kann als Bemessungskennwert auch die 0,2 %-Dehngrenze oder die Zugfestigkeit verwendet werden. Bei Benützung einer Dehngrenze als Festigkeitskennwert ist für Walz- und Schmiedestähle ein Sicherheitsbeiwert von 1,5 in die Berechnungen einzubezie-

<sup>16</sup> Ersatz für DIN 50049 [393].

<sup>17</sup> Restnorm.

<sup>18</sup> Hervorgegangen aus DIN 17440 [394].

hen. Genaue Regelungen zu Werkstoffen für Druckbehälter, Bemessungskennwert und Sicherheitsbeiwert geben im vorliegenden Fall die AD-Merkblätter W0 [414], W2 [415] und B0 [409] der „Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter“ (AD).

	Ergebnisse der Werkstoffprüfung	Vorgaben nach DIN 17440 für Stahl der Werkstoffnummer 1.4571
0,2 %-Dehngrenze [Nmm <sup>-2</sup> ]	282 ± 3	≥ 210
1 %-Dehngrenze [Nmm <sup>-2</sup> ]	325 ± 3	≥ 245
Zugfestigkeit [Nmm <sup>-2</sup> ]	576 ± 4	500 bis 730
Bruchdehnung [%]	52,0 ± 1,4	≥ 35
Brucheinschnürung [%]	74,9 ± 0,5	≥ 30

Tabelle III.2: Gemittelte Ergebnisse der Werkstoffprüfung zum Zugversuch gemäß Werkstoffzertifikat im Vergleich mit den durch DIN 17440 [394] festgelegten Vorgaben für einen Stahl der Werkstoffnummer 1.4571.

Die Kerbschlagzähigkeit des Werkstoffes in Längs- und Querrichtung wurde an Sätzen aus je drei Proben mit 2 mm tiefem ISO-V-Kerb [403] bei einer Temperatur von 23 °C durch den „Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy“ gemäß DIN 50115 [401] und DIN EN 10045-1 [402] untersucht. Zusätzliche Richtlinien zur Durchführung und Bewertung der Ergebnisse des Kerbschlagbiegeversuchs gibt DIN EN 10021 [400]. Tabelle III.3 zeigt, daß in longitudinaler und transversaler Schlagrichtung die Kerbschlagarbeiten der Werkstoffprüfung den Vorgaben für den Stahl der Werkstoffnummer 1.4571 genüge leisten.

	Ergebnisse der Werkstoffprüfung	Vorgaben nach DIN 17440 für Stahl der Werkstoffnummer 1.4571
Mittelwert der Kerbschlagarbeit [J] (longitudinal)	239 ± 33	85
Mittelwert der Kerbschlagarbeit [J] (transversal)	138 ± 26	55

Tabelle III.3: Gemittelte Ergebnisse der Werkstoffprüfung zur Kerbschlagsarbeit gemäß Werkstoffzertifikat im Vergleich mit den durch DIN 17440 [394] festgelegten Vorgaben für einen Stahl der Werkstoffnummer 1.4571.

Die Härte des Werkstoffes wurde mittels der „Härteprüfung nach Brinell“ gemäß DIN EN 10003-1<sup>19</sup> [404] untersucht. Es wurde eine Brinellhärte von (151 ± 5) HB ermittelt. DIN EN 10088-3 [395] gibt für Stähle der Werkstoffnummer 1.4571 im lösungsgeglühten Zustand eine maximale Härte von 215 HB an.

Des weiteren zeugt das Werkstoffzertifikat von einem erfolgreich durchgeführten Test auf Beständigkeit des Druckbehältermaterials gegen interkristalline Korrosion gemäß DIN 50914<sup>20</sup> [406] und von einem günstigen Testergebnis bezüglich Werkstoffverwechslung.

<sup>19</sup> Inzwischen ersetzt durch DIN EN ISO 6506-1 [405].

<sup>20</sup> Inzwischen ersetzt durch DIN EN ISO 3651-2 [407].

Der für die Anfertigung des Druckbehälters verwendete Werkstoff erfüllt damit alle an ihn gestellten Anforderungen.

Nach dem AD-Merkblatt W2 [415] und nach DIN 17440 [394] und DIN EN 10088-3 [395] ist eine deutliche und dauerhafte Kennzeichnung (z. B. Schmelzenummer) an einem für einen Druckbehälter vorgesehenen Material anzubringen. Durch die Verarbeitung des Werkstoffs darf diese nicht verloren gehen. Ist ein Erhalt der Kennzeichnung aus technischen Gründen nicht möglich, so muß eine Übertragung so vorgenommen werden, daß die Zuordnung des Werkstoffnachweises zu den entsprechenden Bauteilen eindeutig ist [408].

Auf der äußeren Oberfläche der Zelle, auf den Rändern der Flansche von Deckel und Edelstahlzylinder, befinden sich daher mehrere Prägungen. Ihre Bedeutungen zeigt Tabelle III.4.

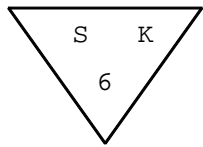
Prägung	Bedeutung
9652	Fabrikatsnummer der Firma Heinsch
B1338	Schmelzenummer des Werkstoffes
	Berechtigungsstempel der Firma Heinsch zur Übertragung von Werkstoffattestskennzeichnungen

Tabelle III.4: Prägungen auf der Autoklavenoberfläche und ihre Bedeutungen.

#### III.3.1.1.1.2 Dickwandiger Hohlzylinder

Einer der beiden wesentlichen Hauptbestandteile des Autoklaven ist neben dem Deckel der einseitig geschlossene hohle Edelstahlzylinder.

Man unterscheidet in der Hochdrucktechnik zwischen dünnwandigen und dickwandigen Hohlzylindern. Als dünnwandig sind ausgehöhlte Zylinder nur dann zu bezeichnen, wenn deren Wanddicke nicht mehr als 5 % des Innendurchmessers beträgt [390]. Die unter Druckeinwirkung in der Zellwand vorliegenden Spannungen können bei solchen Druckgefäßen vereinfacht betrachtet werden. Bei dickwandigen Hohlzylindern darf auf deren genaue Berechnung dagegen aus Sicherheitsgründen nicht verzichtet werden [391].

Das hier vorzustellende Stahlgefäß mußte aufgrund der Materialeigenschaften, der gewünschten Geometrie und des vorgegebenen maximalen Betriebsdrucks vom Hersteller als dickwandiger Hohlzylinder ausgeführt werden [413]. Die Wanddicke wurde vom Konstrukteur zudem noch besonders stark gewählt, um die Anbringung von Hochdruckverschraubungsanschlüssen und Sichtfenstern zu ermöglichen [412, 416].

Mehrere technische Zeichnungen des dickwandigen Hohlzylinders sind im Kapitel „Anlagen“ unter Punkt VII.2.2 zu finden. Auf die Hinweise auf Seite 475 sei nochmals verwiesen.

Der Edelstahlzylinder besitzt eine äußere Grundfläche mit einem Durchmesser von 110 mm und eine Höhe von 115 mm (siehe Abb. VII.7). In seinem Kern ist er konzentrisch 100 mm tief ausgebohrt, so daß ein 15 mm starker Boden verbleibt. Von der Oberseite her betrachtet ist die Bohrung zunächst 7 mm tief und hat einen Durchmesser von 47 mm. Anschließend verjüngt sie sich mit einem halben konischen Öffnungswinkel von 14° bis auf einen Durchmesser von 40 mm und setzt sich dann noch 79 mm weit fort. Die obere Aufweitung der Zellbohrung dient zur Aufnahme des Deckelstopfens, wobei die konische Verjüngung eine wichtige Rolle für die Abdichtung zwischen dem dickwandigen Hohlzylinder und

dem Deckel spielt (siehe Kapitel III.3.1.1.1.5). Durch den verbleibenden Teil der Ausbohrung wird im Edelstahlzylinder eine Zellokammer ausgebildet, die durch eine 35 mm starke Zellwand umgeben ist. Auf der Öffnungsseite ist der Mantel des Edelstahlzylinders außen noch durch einen 30 mm hohen Flansch verstärkt, so daß die Oberseite des Stahlgefäßes einen Durchmesser von 138 mm besitzt. Auf einem konzentrischen Kreis des Durchmessers 112 mm befinden sich jeweils um 45° versetzt acht 23 mm tiefe M12-Gewindebohrungen, welche eine Verschraubung von Edelstahlzylinder und Deckel durch geeignete Schraubverbindungen ermöglichen (siehe Kapitel III.3.1.1.1.4). Eine Draufsicht auf die Oberseite des dickwandigen Hohlzylinders zeigt Abbildung VII.5.

Neben seinen weiteren Merkmalen, die im folgenden noch eingehend beschrieben werden, besitzt das Edelstahlgefäß senkrecht unter dem vorderen Sichtfenster (siehe Kapitel III.3.1.1.1.2.1) eine von außen 10 mm tief eingelassene M5-Gewindebohrung (siehe Abb. VII.9). Sie ist zur Anbringung eines Kabels (z. B. mittels Schraube und Kabelschuh) vorgesehen, wenn zum Zwecke der Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen der Edelstahlzylinder als Elektrode verwendet werden soll (siehe hierzu auch Kapitel III.3.1.1.1.3.3).

Das rechnerisch aus Volumen ( $1,07 \text{ dm}^3$ ) und Dichte abgeschätzte Gewicht des Edelstahlzylinders beträgt 8,6 kg.

Berechnungsgrundlagen für die Konstruktion von Hohlzylindern als Bestandteile von Druckbehältern für inneren Überdruck geben die AD-Merkblätter B1 [410] und B10 [413] der „Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter“ (AD). Verschwächungen der Zylinderwand werden durch das AD-Merkblatt B9 [412] und die Technischen Regeln für Dampfkessel (TRD) 301 [416] reglementiert. Für die Beschaffenheit ebener Böden von Druckbehältern gibt das AD-Merkblatt B5 [411] Richtlinien. Alle AD-Merkblätter der Reihe B müssen im Zusammenhang mit dem AD-Merkblatt B0 [409] benutzt werden. Des weiteren sei auf andere anerkannte Regeln der Technik und die einschlägige Literatur [391, 417-425] verwiesen.

#### III.3.1.1.1.2.1 Sichtfenster und ihre Abdichtung

In einer T-förmigen Anordnung ist der Druckbehälter mit drei Fenstern ausgestattet. Die beiden gegenüberliegenden, seitlichen Fenster am Autoklaven dienen dabei dazu, auf der einen Seite Licht in sein Inneres zu führen und es auf der anderen Seite wieder austreten zu lassen. Das dritte Sichtfenster erfüllt bislang nur die Aufgabe, dem Experimentator einen Blick in den Druckbehälter zu gewähren. Es wird in dieser Arbeit als „vorderes“ oder „frontales Sichtfenster“ oder als „Schauglas“ bezeichnet. Nach noch vorzunehmenden Umbauarbeiten könnte es auch einmal die Aufnahme von Fluoreszenz- oder Streulicht ermöglichen. Auch der Anschluß einer kleinen Videokamera wäre sinnvoll.

Im folgenden sei auf die Beschaffenheit der drei Fenstergruppierungen genau eingegangen:

In einer Höhe von 30 mm über der inneren Grundfläche oder 45 mm über der äußeren Bodenfläche des Edelstahlzylinders befinden sich in T-Formation drei durchgängige Bohrungen in der 35 mm starken Zellwand (siehe die Abbn. VII.6, VII.8 und VII.9). Von außen her sind jeweils 16 mm tiefe metrische Gewinde des Typs M20x1,5 angebracht. Nach einem Gewindestreifen von 2 mm Tiefe folgt jeweils eine konische Verjüngung mit einem halben konischen Öffnungswinkel von 15° auf eine lichte Bohrungsweite von 14,2 mm, die sich bis zum Zellinneren fortsetzt (siehe Abb. VII.11). In diese Bohrungen sind Edelstahl-Sichtfensterbausteine (Art. Nr.: 742.0021) der Firma Sitec (Maur/Zürich-Schweiz) mit Saphir als eingearbeitetem

Fenstermaterial eingesetzt. Mit Hilfe geeigneter Druckschrauben werden die Sichtfensterbausteine fest in ihre Position gepreßt.

Beim vorderen Sichtfenster findet ein unbearbeiteter Sichtfensterbaustein im Originalzustand Verwendung. Eine technische Zeichnung mit Maßen, die mittels einer elektronischen Präzisionsschieblehre (Meßgenauigkeit:  $\pm 0,03$  mm) abgenommen wurden, ist durch Abbildung VII.19 gegeben. In ein Edelstahlkäppchen ist durch Feinstdrehen, Läppen und Verwendung einer Dichtmasse der Saphir eingearbeitet. Es ist auf den Fensterstopfen der Sichtfenstereinheit, ebenfalls aus Edelstahl, aufgeschraubt. Man sollte darauf verzichten, das Käppchen abzunehmen, da die Verschraubung und die benachbarten Edelstahl-Saphir-Kontaktstellen Druckbelastung aushalten müssen. Auch nur durch ein einmaliges Öffnen könnte die Feinstbearbeitung und Dichtmasseabdichtung irreparablen Schaden nehmen. Auf die genaue Abnahme mancher Maße mußte daher verzichtet werden. Das Prinzip für die Abdichtung zwischen Zellwand und Sichtfensterbaustein ist bei den hier verwendeten Sitec-Fenstereinheiten die O-Ring-Dichtung. Im konisch gefertigten Teil des Hauptkörpers der Sichtfenstereinheit ist für das Einlegen eines oder mehrerer Dichtringe eine Ringnut angebracht.

Eine Zeichnung der beim vorderen Sichtfenster verwendeten Druckschraube aus Edelstahl zeigt Abbildung VII.20. Das M16 x 1,5-Gewinde im sechskantigen Ende findet bislang keine Verwendung, könnte jedoch zu allerlei Befestigungszwecken dienen.

Abbildung VII.18 bietet eine Schnittzeichnung der gesamten vorderen Sichtfenstergruppierung in der Zellwand.

Die Sichtfensterbausteine und Druckschrauben der Fenster zur Lichtdurchführung durch den Autoklaven sind besonders beschaffen. Sie enthalten eine optische Vorrichtung zur Parallelsierung des Lichts, das aus einem an die Druckschraube angesteckten Lichtleiter divergent austritt.

Um in die Sichtfensterbausteine Linsen in geeigneter Position einbringen zu können, war es erforderlich, sie umzuarbeiten. Eine Sichtfenstereinheit nach ihrer feinmechanischen Bearbeitung zeigt Abbildung VII.22. Sie ist vom rückseitigen Ende her aufgebohrt und im mittleren Abschnitt des Inneren mit einem Feingewinde versehen. Passend dazu wurden zwei rohrförmige Schiffchen aus Messing zum Einschrauben als Linsenhalterungsvorrichtungen angefertigt. Abbildung VII.24 gibt eine Zeichnung eines solchen Schiffchens. Ein problemloses Hinein- und Herausdrehen der Linsenhalter wird durch zwei gegenüberliegende Kerben an ihren rückwärtigen Enden ermöglicht. Mit Hilfe eines randseitig mit einem Gewinde versehenen Schraubbrings kann an der Stirnseite eines Schiffchens eine kleine dünne Linse in einem Linsenlager fixiert werden.

Im Originalzustand sind die Sichtfensterbausteine für einen Druck bis maximal 1000 bar bei einer Maximaltemperatur von 200 °C geeignet. Wegen der Bearbeitung der beiden gegenüberliegenden Sichtfenster garantiert die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH jedoch nur bis zu einem Druck von 500 bar für einen störungsfreien Betrieb [426]. Nachdem die Pläne für die Umarbeitung der beiden gegenüberliegenden Sichtfensterbausteine durch die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH genehmigt waren, wurden die entsprechenden Arbeiten in der für die Chemiefakultät der Universität Regensburg zuständigen Feinmechanikwerkstatt durchgeführt.

Die Druckschrauben der beiden gegenüberliegenden Sichtfenstergruppierungen müssen einerseits die bearbeiteten Sichtfenstereinheiten mit ihren eingeschraubten Linsenhalterungsvorrichtungen in die Zellwand einpressen und andererseits ein Fixieren der Lichtleiter in geeignetem Abstand zu den Linsen ermöglichen. Sie wurden entsprechend der gegebenen Anforderungen in der zuständigen Mechanikwerkstatt der Universität Regensburg aus Edelstahl angefertigt. Abbildung VII.23 zeigt ein Bild dieses Werkstücks, das Lichtleiteradapter und Druckschraube in einem ist. Die verwendeten Lichtleiter der Firma Zeiss (siehe Kapitel III.3.6.2.2) können mit ihren Endhülsen aus Edelstahl (siehe Abb. VII.25) an die Abschlußsei-

ten der sechskantigen Enden der Druckschrauben angesteckt werden. Diese Adaptierung ermöglichen jeweils eine entsprechende Bohrung und ein im Preßsitz eingebrachtes Führungsrohr, dessen innere Oberfläche feingeschliffen ist. Drei im Winkel von  $120^\circ$  zueinander versetzte M3-Gewindebohrungen im sechskantigen Ende einer Druckschraube ermöglichen die Fixierung des Lichtleiters mittels geeigneter Madenschrauben. Sie sind so kurz zu wählen, daß sie im Material der Druckschraube unter die Flächen des sechskantigen Endes versenkt werden können. Ein eventuell erforderliches Nachziehen der Druckschraube mit einem Schraubenschlüssel kann dann nicht zu Beschädigungen an den Madenschrauben führen.

Abbildung VII.21 zeigt eine Schnittzeichnung einer in die Zellwand eingebauten seitlichen Sichtfenstergruppierung mit Linse und angestecktem Lichtleiter.

Ein besonders wichtiger Aspekt im Zusammenhang mit den Sichtfenstern des Autoklaven ist deren Abdichtung:

Die Druckdichtigkeit zwischen Fenstereinheit und Zellwand wird bei dem in diesem Druckbehälter verwendeten Fenstertyp durch eine O-Ring-Dichtung erzielt. Dichtringe aus den verschiedensten Kunststoffen können zum Beispiel über die Firma Hansa-Flex Hydraulik GmbH (Eisenberg) oder die Wilhelm Sahlberg GmbH (Feldkirchen) bezogen werden.

Die zuverlässigste Dichtigkeit wurde durch die Verwendung von je zwei Dichtringen aus dem Material PTFE erzielt. In die Ringnut des Sichtfensterbausteins ist hierfür ein PTFE-Dichtring mit Innendurchmesser 12 mm und der Stärke 2 mm einzubringen. Um den O-Ring über das Kämpchen mit dem Saphir bewegen zu können, empfiehlt es sich, ihn auf einer Heizplatte etwas zu erwärmen und dadurch weich zu machen. Die kleine Kappe kann dann in den PTFE-Ring hineingedrückt werden. Möglichst noch vor dem Erkalten sollte der Dichtring dann zu der für ihn vorgesehenen Ringnut gedrückt werden. Ein weiterer PTFE-Ring mit Innendurchmesser 13 mm und Stärke 2 mm kann ohne Schwierigkeiten über das stirnseitige Kämpchen geschoben werden. Es wird empfohlen, den zweiten PTFE-Ring noch über den ersten in Richtung der konischen Verbreiterung des Sichtfensterbausteins hinwegzudrücken. Achtet man darauf nicht, so wird der größere Dichtring beim Einschrauben des Fensterbausteins meistens in einer Art und Weise gequetscht, die in keiner zufriedenstellenden Dichtigkeit resultiert. Befindet sich der zweite Dichtring beim Einsetzen vor dem ersten und ist er nicht auf den Konus gedrückt, so hat er etwas Spiel, um ein wenig nach unten zu verrutschen. Beim Festziehen der Fensterverschraubung besteht dann eher die Tendenz, daß der Ring in zwei Teile zerquetscht wird, als daß er gleichmäßig deformiert wird. Bei richtiger Vorgehensweise und genügend großem Anschraubdruck sind die Sichtfensterverschraubungen bis zum höchstzulässigen Druck von 500 bar druckfest.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sehr starke und/oder häufige Druckstöße Deformationen des PTFE-Dichtringmaterials und damit Undichtigkeit bewirken können. Zuführen von Kohlendioxid in den Reaktor sollte daher immer mit kleinen Überdrücken und mit Drucknachregelungen in möglichst geringer Häufigkeit erfolgen.

Denkbare Alternativen zum Dichtungsmaterial PTFE, mit denen jedoch keine Tests durchgeführt worden sind, sind zum Beispiel faserverstärktes Teflon, Kupfer, Indium, Silber oder gar Gold.

Gummiartige Dichtungsmaterialien wie Kalrez, Viton oder Perbunan sind für eine Verwendung als Dichtungsmaterialien nicht geeignet. Zwar kann ein Sichtfenster durch die Verwendung eines einzelnen Dichtrings mit Innendurchmesser 12 mm und Stärke 3 mm prinzipiell abgedichtet werden, jedoch ist diese Art der Dichtung von schlechter Zuverlässigkeit und darüber hinaus eine Sicherheitsgefährdung. Meist wird der O-Ring beim Anschrauben der Fenstereinheit nämlich nicht nur zusammengedrückt, sondern vielmehr mechanisch destruiert. In welcher Art und Weise die angreifenden Kräfte auf den Gummidichtring eingewirkt haben, kann ohne Öffnen der Verschraubung nicht überprüft werden. Ein zerquetschter Gummiring kann durchaus für einige Zeit Dichtigkeit bewirken, doch jeder Druckstoß, der in den Reaktor



gelangt, kann der Auslöser dafür sein, daß der verbliebene Zusammenhalt des beschädigten Gummirings sich plötzlich auflöst. Die Folge ist eine unter Umständen sehr heftige, unkontrollierbare Entleerung des Zellinhalts über eine Sichtfensterbohrung, die neben notwendig werdenden Wartungsarbeiten, einer eventuell zunichte gemachten Messung und einer möglicherweise umfangreicheren Verschmutzung der Anlage auch eine nicht zu unterschätzende Gesundheitsgefährdung darstellt.

#### III.3.1.1.1.2.2 Druckfeste Anschlußmöglichkeiten

Zusätzlich zu den drei Sichtfensterbohrungen besitzt der dickwandige Hohlzylinder noch drei Durchgänge mit Anschlußbohrungen für Standard-Hochdruckverschraubungen (siehe Punkt III.3.1.9.1) in seiner Zylinderwand. Sie können als Ein- oder Auslässe oder zum Anschluß von Meß- oder Funktionselementen genutzt werden. Neben Hochdruckrohren des Außendurchmessers  $\frac{1}{4}$ " können zum Beispiel Temperaturfühler und Stromdurchführungen angeschlossen oder aber auch Blindstopfen angebracht werden.

Zwei der Durchführungen mit Standard-Hochdruckverschraubungsanschlüssen befinden sich in der Ebene der Sichtfenster auf einer Höhe von 45 mm über der äußeren Grundfläche des Edelstahlzylinders. Dabei sind sie um  $120^\circ$  mit und gegen den Uhrzeigersinn zum vorderen Sichtfenster versetzt (siehe die Abb. VII.6 und VII.10).

Der dritte Durchgang mit Hochdruckverschraubungsanschluß ist im Winkel von  $180^\circ$  zum vorderen Sichtfenster auf einer Höhe von 16,5 mm über der äußeren Grundfläche des dickwandigen Hohlzylinders positioniert (siehe Abb. VII.9). Diese Durchführung trifft so ins Innere des Druckbehälters, daß die tiefste Stelle des Bohrungsaustritts gerade von der Ebene des inneren Zylinderbodens tangiert wird. Sie ist dadurch für eine Verwendung als Bodenablaß besonders geeignet.

Abbildung VII.12 zeigt als Ausschnittszeichnung eine Zellwanddurchführung mit Hochdruckverschraubungsanschluß in der Wandung des Hohlzylinders. Von außen her ist eine 12 mm tiefe Bohrung mit einem 10 mm langen M16 x 1,5 Innengewinde und einem anschließenden 2 mm tiefen Gewindefreistich in die Zellwand eingelassen. Auf dem Boden einer solchen Bohrung befindet sich in konzentrischer Position ein weiblicher Kegelsitz mit konischer Verjüngung von 5 mm auf 3 mm Durchmesser im Kegelöffnungswinkel von  $60^\circ$ . An das schmale Konusende schließt sich jeweils der Durchgang zur Zellkammer in Form einer Bohrung mit Durchmesser 3 mm an.

#### III.3.1.1.1.2.3 Temperaturfühler

Einer der beiden Hochdruckverschraubungsanschlüsse in der Ebene der Sichtfenster (siehe Abb. VII.6) ist für den Anschluß eines Temperaturfühlers zum Messen der Temperatur im Inneren des Autoklaven vorgesehen und wird dafür auch benützt. Ob der rechte oder linke verwendet wird, hängt davon ab, welche Injektionsmethode (siehe Punkt III.3.1.6) gewählt wurde und ob der Spiegeleinsatz (siehe Punkt III.3.1.8) Anwendung finden soll.

Wird die Injektionsmethode des Umwälzens des Autoklaveninhalts mittels einer HPLC-Pumpe und Verwendung eines Injektionsventils gewählt (Versuchsaufbau 2; siehe Punkt III.1), so ist aus räumlichen Gründen der rechte hintere Anschluß der günstigere. Bei den anderen Injektionsmethoden ist die Position des Temperaturfühlers unerheblich.

Soll bei einem Versuch der Spiegeleinsatz verwendet werden, so muß der Temperaturfühler am linken hinteren Anschluß angebracht werden. Aufgrund des Überstehens des Temperaturfühlers in die Zellkammer hinein kann sonst der Spiegeleinsatz nicht vollständig in den Hohlraum des Edelstahlzylinders eingebracht werden.

Als Temperaturfühler wird ein Pt 100-Widerstandsthermometer in 2-Leiter-Technik der Firma Sitec (Art.-Nr.: 770.5331-26) eingesetzt, welches speziell für die Verwendung in Hochdruckbehältern geeignet ist. Es kann mittels Druckschraube und Druckring als Zubehör an den Hochdruckverschraubungsanschlüssen des dickwandigen Hohlzylinders angebracht werden. Geeignet ist es für Temperaturen bis 500 °C und Drücke bis 4000 bar.

Es handelt sich um ein Thermometer der Klasse B nach DIN EN 60751 [427]. Für den Temperaturbereich von 0 °C bis 850 °C ist in dieser Norm folgender Zusammenhang zwischen der Temperatur  $\Theta$  [°C] und dem zugehörigen Widerstand  $R_\Theta$  [ $\Omega$ ] angegeben:

$$R_\Theta = R_0 \cdot (1 + A \cdot \Theta + B \cdot \Theta^2) \quad \text{Gl. III.1}$$

Hierin ist  $R_0$  der Widerstand bei der Temperatur 0 °C, der 100,00  $\Omega$  beträgt. Bei  $A$  und  $B$  handelt es sich um konstante Faktoren ( $A = 3,9083 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $B = -5,775 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$ ).

Mißt man an einem Pt 100-Widerstandsthermometer nach DIN EN 60751 [427] die Widerstände  $R_\Theta$ , so lassen sich auf der Grundlage von Gleichung III.1 die zugehörigen Temperaturen  $\Theta$  ermitteln.

Unter der Grenzabweichung – in dieser Arbeit als  $\Delta\Theta_{Pt100}$  bezeichnet – versteht man in diesem Zusammenhang die maximal erlaubte Abweichung der mit einem Pt 100-Widerstandsthermometer bestimmten Temperatur von der tatsächlichen Temperatur. Die Grenzabweichung  $\Delta\Theta_{Pt100}$  [°C] für ein Thermometer der Klasse B nach DIN EN 60751 [427] im Bereich positiver Temperaturen  $\Theta$  [°C] ist festgesetzt zu:

$$\Delta\Theta_{Pt100} = \pm (0,3 \text{ } ^\circ\text{C} + 0,005 \cdot \Theta) \quad \text{Gl. III.2}$$

Durch die nach Gleichung III.2 berechenbare Grenzabweichung  $\Delta\Theta_{Pt100}$  ist ein Maß für die maximale Ungenauigkeit des verwendeten Pt 100-Widerstandsthermometers in Abhängigkeit von der Temperatur  $\Theta$  gegeben.

Abbildung III.4 zeigt das betreffende Widerstandsthermometer in eine geeignete Anschlußbohrung einer Zellwand eingeschraubt. Die dort gegebenen Größen seien im folgenden kurz unter Heranziehen der relevanten Daten [387] spezifiziert. Die Länge  $L$  des mit Inconel 600 ummantelten eigentlichen Thermofühlers beträgt beim verwendeten Widerstandsthermometer 26 mm. Die Konuseindringtiefe  $y$  mißt 1,5 mm. Der Fühlermantel hat einen Durchmesser  $t$  von 2,5 mm. Er sollte durch eine Bohrung mit einem Durchmessers  $d$  von 3 mm bis in die Druckbehälterkammer hineinragen. Die Zellwanddurchführungen des in dieser Arbeit beschriebenen dickwandigen Hohlzylinders entsprechen dieser Anforderung. Die durch die Anschlußbohrung der Hochdruckverschraubung reduzierte Zellwanddicke  $s$  hat bei diesem dickwandigen Hohlzylinder eine Stärke von 23 mm (siehe Abb. VII.12). Der Überstand  $x$  des Thermofühlers mit seinem Fühlermantel in die Zellkammer hinein beträgt unter Anwendung des in Abbildung III.4 gegebenen Formelzusammenhangs somit 4,5 mm. Die Maße  $x$  und  $t$  sind bei der Konstruktion von Einbauten in die Zellkammer von Bedeutung und müssen unter Umständen Berücksichtigung finden. Sie mußten zum Beispiel bei der Entwicklung des unter Punkt III.3.1.8 beschriebenen Spiegeleinsatzes beachtet werden und ebenso beim Planen der in Punkt III.3.1.7 vorgestellten Einsatzschale.

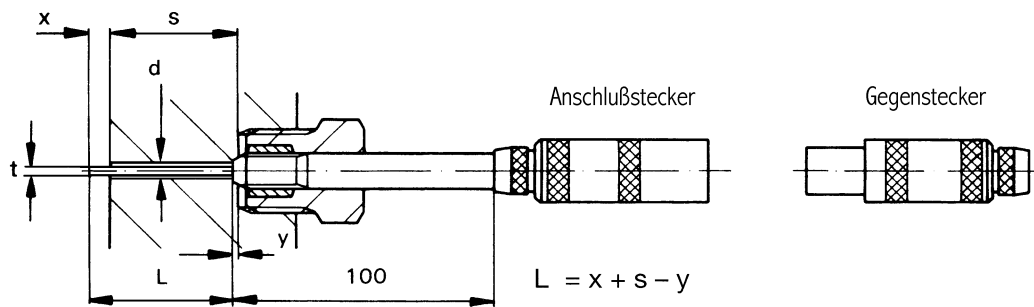


Abbildung III.4: Pt 100-Widerstandsthermometer zur Bestimmung der Temperatur im Inneren des Autoklaven (Firma Sitec) [387].

Das verwendete Pt 100-Widerstandsthermometer ist standardmäßig mit einem Anschlußstecker des Typs LEMO PCA.1S versehen. Mittels eines geraden Gegensteckers vom Typ LEMO FFA.1S (Firma Sitec; Art.-Nr.: 791.99.0028) und eines Kabels ist es an ein Digitalanzeigergerät der Bezeichnung Digital 280 im Schalt- und Anzeigenschrank (siehe Punkt III.3.3) angeschlossen.

Das Vorhandensein der Steckverbindung am Pt 100-Widerstandsthermometer bietet den großen Vorteil, daß der dickwandige Hohlzylinder zum Beispiel zu Reinigungszwecken aus dem Apparaturverband herausgenommen werden kann, ohne daß hierfür jedesmal der Temperaturfühler abgeschraubt werden muß. Wird die Steckverbindung getrennt, so zeigt das entsprechende Digitalanzeigergerät Digital 280 im Schalt- und Anzeigenschrank statt einer Temperatur den Code „FBF“ an, sofern es eingeschaltet ist. Dies ist eine Fehlermeldung, die bei einem angeschlossenen Pt 100-Widerstandsthermometer einen Fühlerbruch oder einen Kurzschluß signalisiert. Wird in diesem Zustand der Ausgabewert des Digitalanzeigergeräts Digital 280 in das die Anlage kontrollierende Computerprogramm (siehe Punkt III.3.8) eingelesen, so kommt es dort zu einer Komplikation, auf die unter Punkt III.3.8.1.1.5 noch eingegangen wird. Während des Laufens des Computerprogrammes sollte die Steckverbindung des Pt 100-Widerstandsthermometers am dickwandigen Hohlzylinder nicht getrennt werden. Zuerst ist das Computerprogramm in den passiven Zustand zu versetzen (Timer aus) oder zu schließen. Ist die Steckverbindung nicht geschlossen, so kann es nicht normal arbeiten.

Andererseits ist beim Öffnen des Autoklaven darauf zu achten, daß der Gegenstecker zum Pt 100-Widerstandsthermometer gezogen ist. Wird das Trennen der Steckverbindung vergessen, so kann das Kabel durch den Zug des schweren Edelstahlzylinders eventuell beschädigt werden. Den Autoklaven zu öffnen bedeutet, den dickwandigen Hohlzylinder vom starr an einem Montagegestell angebrachten Deckel abzunehmen (siehe auch Punkt III.3.1.1.1.3.1).

### III.3.1.1.1.3 Deckel

Der zweite wesentliche Hauptbestandteil des Autoklaven ist der Deckel, welcher dazu geeignet ist, den einseitig geschlossenen dickwandigen Hohlzylinder druckfest zu verschließen. Eine Draufsicht auf die Ober- und Unterseite des Autoklavendeckels bieten die Abbildungen VII.13 und VII.14. Drei senkrechte Schnitte sind in Abbildung VII.15 dargestellt.

Der Deckel hat die Gestalt einer 18 mm starken Kreisplatte des Durchmessers 138 mm, die in konzentrischer Weise auf ihrer Unterseite einen Stopfen zum Verschluß des zylindrischen Edelstahlgefäßes besitzt und auf ihrer Oberseite kegelstumpfförmig verstärkt ist. Der Deckel ist wie der dickwandige Hohlzylinder ohne jegliches Schweißen aus einem Stück hergestellt. Auf einem konzentrischen Teilkreis des Durchmessers 112 mm befinden

sich im gleichmäßigen Abstand von jeweils  $45^\circ$  zueinander acht durchgängige gewindelose Bohrungen vom Durchmesser 13 mm, welche die Durchführung von Stiftbolzen zur Verschraubung von Deckel und Edelstahlzylinder ermöglichen.

Der Stopfen auf der Unterseite der Kreisplatte hat eine Gesamthöhe von 23 mm. Von der Kreisplatte hebt er sich zuerst 12 mm weit als gerader Zylinder mit einem Durchmesser von 45,5 mm ab, um sich anschließend mit einem Kegelwinkel von  $30^\circ$  bis auf einen Durchmesser von 40 mm über eine Kegelstumpfhöhe von 11 mm konisch zu verjüngen. Die Oberflächenbeschaffenheit des Konusmantels ist durch Schlichten auf einen Mittenrauhwert von  $3,2\text{ }\mu\text{m}$  gebracht. Diese Flächenfeinbearbeitung trägt dazu bei, daß der Stopfen seine Dichtungsaufgabe erfüllen kann. Im Abstand von 5 mm zum abschließenden Boden des Stopfens ist eine Ringnut zur Aufnahme eines Dichtrings im Konus eingelassen. Sie hat einen Innendurchmesser von 39 mm und eine Stärke von 2 mm. Es hat sich bestens bewährt, hier einen O-Ring aus dem Material PTFE zu verwenden. Ersatzdichtringe können zum Beispiel über die Firma Hansa-Flex Hydraulik GmbH (Eisenberg) bezogen werden. Geeignet sind Dichtringe mit einem Innendurchmesser von 39 mm und einer Stärke von 2,2 mm.

Der 14 mm hohe gerade Kegelstumpf hat an seiner breiten Basis einen Durchmesser von 82,5 mm und verjüngt sich mit einem Kegelöffnungswinkel von  $120^\circ$  bis auf einen Deckflächendurchmesser von 34 mm. Von oben her ist dort in konzentrischer Position 20 mm tief ein amerikanisches Einheits-Feingewinde vom Typ 1/1-14 UNF eingelassen, auf das 2 mm weit ein Freistich folgt. Eine konzentrische Bohrung des Durchmessers 13 mm durchdringt vom Boden dieser Gewindebohrung aus den Deckel mitsamt seinem Verschlußstopfen.

Das 1/1-14 UNF-Gewinde und die sich anschließende Bohrung ermöglichen das Anschrauben eines druckfest gekapselten Magnetrührers (siehe Kapitel III.3.1.1.1.3.2) und die Durchführung seiner Rührwelle durch den Deckel. Die Dichtigkeit zwischen dem Deckel und dem eingeschraubten Rührer wird mit Hilfe eines Dichtrings aus Edelstahl (Material: 316 SS) erzielt. Ein Behandeln des Metaldichtrings mit Teflonspray vor dem Zusammenschrauben erhöht seine Wirksamkeit. Voraussetzung für das Erzielen einer guten Dichtigkeit der Verschraubung von Deckel und Rührer ist, daß der Boden der Gewindebohrung im Deckel keine zu große Rauigkeit aufweist. Seine Oberfläche ist daher einer Feinbearbeitung unterzogen, die einen Mittenrauhwert von  $3,2\text{ }\mu\text{m}$  gewährleistet.

In die Mantelfläche des Kegelstumpfes sind von außen her vier Anschlußbohrungen für Standard-Hochdruckverschraubungen eingelassen, wie sie schon unter Punkt III.3.1.1.2.2 beschrieben wurden. Sie sind im Winkel von  $90^\circ$  zueinander ausgerichtet. Projiziert man die Kreisplatte und den Kegelstumpf auf eine Ebene, so daß die Kreisplatte zum Kreis wird, dann liegen die Anschlußbohrungen jeweils auf der Halbierenden des Winkels, den zwei Bohrungen für Stiftschrauben bezüglich des Kreismittelpunkts einnehmen. Diese Positionierung der Anschlußbohrungen ist deswegen vorteilhaft, weil so durch an sie angeschlossene Rohre oder Funktionselemente das Festziehen von Muttern an den Dehnschaftschrauben am wenigsten behindert wird. Vom Boden eines Hochdruckverschraubungsanschlusses aus gemessen setzt sich jeweils eine 3 mm starke Bohrung 24 mm tief in die Kreisplatte und den Verschlußstopfen des Deckels fort. Sie trifft sich anschließend mit einer 17 mm tiefen und ebenfalls 3 mm starken Bohrung, die senkrecht in den abschließenden Boden des Stopfens auf einem Teilkreis des Durchmessers 25 mm gebohrt ist. Es bestehen somit vier Durchgänge durch den Deckel mit Hochdruckverschraubungsanschlüssen, welche die verschiedensten Möglichkeiten eröffnen. Im derzeitigen Apparaturaufbau wird ein Durchgang als Gaseinlaß verwendet, ein anderer als Auslaß, einer wird zum Injizieren (siehe Punkt III.3.1.6) benützt und einer ist mit einer Stromdurchführung (siehe Punkt III.3.1.1.3.3) versehen.

Auf dem gleichen Teilkreis in der Stopfenabschlußfläche wie die soeben beschriebenen Durchgänge im Deckel befinden sich im Winkel von  $90^\circ$  zueinander und um jeweils  $45^\circ$

zu den Durchgangsbohrungen versetzt vier 5 mm tiefe M3-Gewindebohrungen. Sie können zu Befestigungszwecken verwendet werden (siehe die Punkte III.3.1.1.1.3.3 und III.3.1.7).

Das Gewicht des Deckels errechnet sich aus seinem Volumen ( $0,30 \text{ dm}^3$ ) und der Dichte des Materials zu 2,4 kg.

#### III.3.1.1.1.3.1 Fixierung an Montagegestell

Wenn man ein mit einem Deckel versehenes Gefäß öffnet (z. B. einen Topf), dann versteht man darunter meistens, daß man seinen Deckel abnimmt. Aus praktischen Gründen stellt bei dieser Handlung das Gefäß den unbewegten und der Deckel den bewegten Teil dar.

Da der für diese Arbeit zu entwickelnde Autoklav mit einem leistungsstarken druckfest gekapselten Magnetrührer (siehe Punkt III.3.1.1.1.3.2) versehen werden sollte, war es in diesem Fall dagegen notwendig, seinen Deckel fest positioniert und seinen Hohlzylinder beweglich zu planen. Nur von oben her ist eine Durchmischung des Druckbehälterinhalts mit dieser Rührvorrichtung sinnvoll und praktikabel, was die Anbringung am Autoklavendeckel naheliegend macht. Der Keilriemenantrieb des Rührers und seine große Wucht bei hoher Drehzahl machen eine feste Fixierung des Deckels unbedingt erforderlich. Der Hohlzylinder muß deswegen den beweglichen Teil des Druckbehälters darstellen, der zum Öffnen des Autoklaven vom starr fixierten Deckel abgenommen werden kann. Verrohrungen und Funktionselemente, die am Autoklaven angebracht sind, behindern die freie Beweglichkeit des betroffenen Druckbehälterteils. Aus diesem Grund wurden in den ohnehin starr zu befestigenden Deckel vier geeignete Hochdruckverschraubungsanschlüsse eingebracht. Sie werden für den Ein- und Auslaß, zur Injektion und zur Befestigung einer Stromdurchführung benützt. Der dickwandige Hohlzylinder wurde von Verrohrungen und Funktionselementen, die seine Beweglichkeit einschränken würden, weitgehend freigehalten. Das zur Temperaturmessung des Druckbehälterinhalts verwendete Pt100-Widerstandsthermometer kann durch Lösen einer Steckverbindung problemlos von seiner Verkabelung getrennt werden (siehe Punkt III.3.1.1.1.2.3). Lediglich ein Rohranschluß ist zur Durchführung einer bestimmten Injektionsmethode (siehe Punkt III.3.1.6.1.2 mit Unterpunkten) unumgänglich, solange die Stromdurchführung im Deckel beibehalten werden soll. Durch das Öffnen einer Swagelok-Rohrverschraubung kann der Hohlzylinder jedoch auch von diesem Anschluß leicht befreit werden. Die an den seitlichen Sichtfenstern des Druckbehälters angebrachten Lichtleiter können ebenso auf einfache Art und Weise abgenommen werden.

Die Tatsache, daß der dickwandige Hohlzylinder und nicht der Deckel der bewegliche Teil des Autoklaven ist, bringt verschiedene Vorteile beim Beschicken und Reinigen des Druckbehälters mit sich. Es hat keine nennenswerten Nachteile, daß der Deckel zur Durchführung dieser Tätigkeiten nicht bewegt werden kann. Dagegen ist die freie Transportierbarkeit des dickwandigen Hohlzylinders sehr angenehm. So kann seine Beschickung und Reinigung an einem Platz mit freier Arbeitsfläche und nahegelegener Absaugpumpe erfolgen.

Die feste Fixierung des Deckels ist durch ein spezielles Montagegestell ermöglicht, das durch die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH gebaut und durch die Werkstätten der Universität Regensburg erweitert und modifiziert wurde. Abbildung III.5 zeigt das Montagegestell, welches aus verschiedenen stählernen Einzelteilen zusammengeschweißt ist.

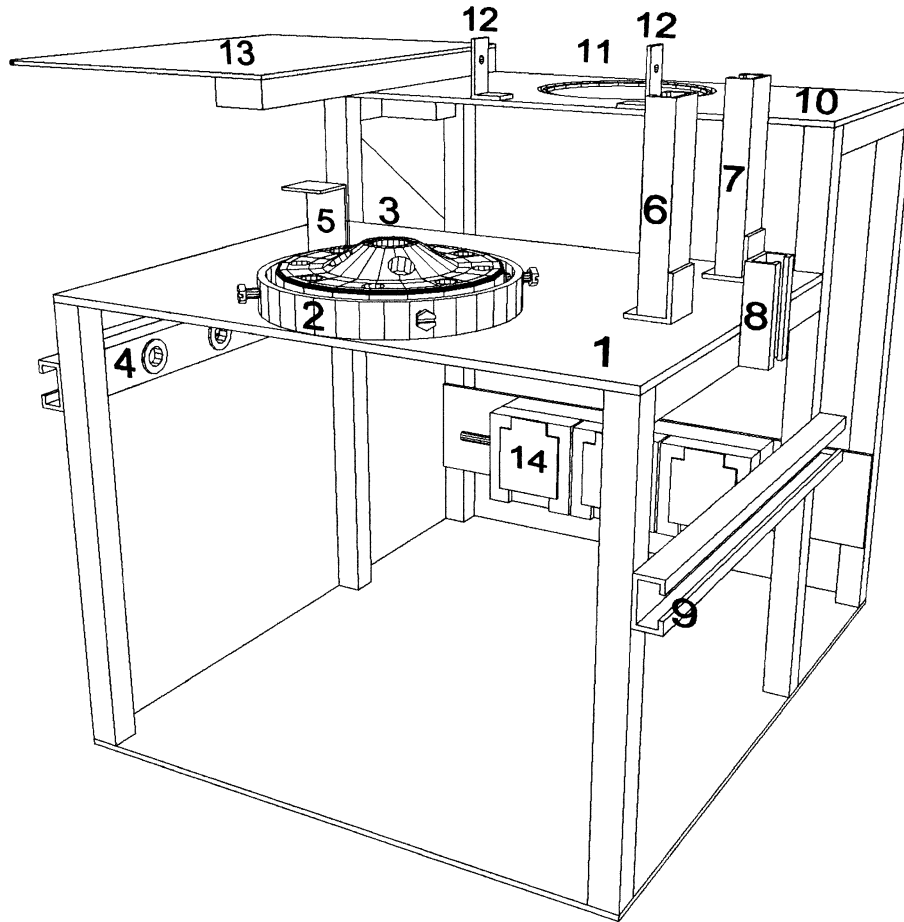


Abbildung III.5: Montagegestell für die Druckapparatur mit starr fixiertem Autoklavendeckel (3), Halterungsvorrichtungen (2, 4-9, 12), Erweiterungsplattform (13) und Steckdosenleiste (14); (1: vordere Montageplatte; 10: hintere Montageplatte; 11: Loch für Rührermotor).

Auf einer 40 cm breiten und 50 cm tiefen Grundplatte sind verschiedene 20 mm-Vierkantstäbe angebracht. Sie tragen in einer Höhe von ca. 32 cm eine 40 cm breite und 30 cm tiefe vordere Montageplatte (1 in Abb. III.5) und in einer Höhe von ca. 42 cm eine 40 cm breite und 20 cm tiefe hintere Montageplatte (10 in Abb. III.5). Auf die vordere Montageplatte ist ein ca. 2 cm hoher Ring (2 in Abb. III.5) mit einem Außendurchmesser von 16 cm und einer Materialstärke von 5 mm aufgeschweißt. Er ist so positioniert, daß er vom rechten und vom linken Rand der Platte gleich weit entfernt ist und daß er von ihrem vorderen Rand tangiert wird. Im Innenbereich des Rings ist die vordere Montageplatte mit einem Loch versehen. Mit Hilfe von vier Feststellschrauben kann der Autoklavendeckel (3 in Abb. III.5) innerhalb der ringförmigen Halterungsvorrichtung fixiert werden. Geringe Positionskorrekturen sind durch entsprechende Veränderungen an der Verschraubung möglich. Wegen des Lochs in der Montageplatte kann der dickwandige Hohlzylinder von unten her an den Deckel herangeführt und mit ihm verschraubt werden.

Neben dem Befestigungsring für den Autoklavendeckel sind rechts und links am Montagegerüst sowie auf der vorderen und hinteren Montageplatte noch mehrere andere Halterungsvorrichtungen angebracht. Es handelt sich hierbei um Stäbe mit U-Profil und um Winkelstücke.

Die waagrechte U-Stab-Halterung auf der linken Seite des Montagegerüsts mit der Nummer 4 in Abbildung III.5 stabilisiert die Position des zur Messung des Drucks im Vordruckbereich verwendeten DMS-Druckmeßumformers (DU1 gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.5.1). Sie besitzt außerdem zwei Bohrungen, die mit Gummischutz versehen wurden.

Die vordere Bohrung wurde angebracht, um den von der Lichtquelle durch die linke Luftthermostatenwand her kommenden Lichtleiter waagrecht zum linken Sichtfenster des Druckbehälters durch die Halterung führen zu können. Soll der dickwandige Hohlzylinder vom Deckel und damit vom Montagegestell gelöst werden, so ist der linke Lichtleiter etwas durch das Loch zurückzuschieben. Das relativ sensible Ende des Lichtfaserbündels wird dann durch die Halterung in der Luft gehalten und ist so vor Beschädigung recht gut geschützt. Die hintere Bohrung in der Halterung dient für den Durchlaß der Kapillare, die bei Anwendung der Injektionsmethode mit Umwälzen des Druckbehälterinhalts (siehe Punkt III.3.1.6.1.2 mit Unterpunkten) von der Swagelok-Rohrverschraubung zum Pumpenkopf der HPLC-Pumpe (P2 in Abb.III.1) führt. Sie ist aus räumlichen Gründen praktisch.

Die in Abbildung III.5 mit der Nummer 5 bezeichnete Halterung besteht aus zwei zu einem U-förmigen Stück zusammengesetzten Winkeln und dient zur Befestigung des pneumatisch betriebenen Hauptventils (PV gemäß Tab. III.1), welches Vordruckbereich und Zelldruckbereich voneinander trennt (siehe Punkt III.3.1.4). In geeigneter Position wurde unter der hinteren Montageplatte ein Klotz angebracht, der eine allzu leichte Verdrehung des Ventils aus seiner optimalen waagrechten Position verhindert, wenn an ihm durch Schraubenschlüssel Kräfte angewandt werden.

Die durch die Ziffer 6 gekennzeichnete senkrechte U-Stab-Halterung in Abbildung III.5 wird zur Befestigung eines analogen Druckanzeigergerätes (AM2 gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.1.2) verwendet.

Eine etwas dahinter positionierte gleichartige Haltevorrichtung (7 in Abb. III.5) dient zur Fixierung eines Berstscheibenhalters mit Berstscheibe (BS2 gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.1.3).

Die senkrechte U-Stab-Halterung auf der rechten Seite des Montagegerüsts mit der Nummer 8 in Abbildung III.5 wird benützt, um den DMS-Druckmeßumformer (DU2 gemäß Tab. III.1) zur Messung des Drucks im Inneren des Autoklaven (siehe Punkt III.3.1.1.2) in seiner Position zu stabilisieren.

Ebenfalls auf der rechten Seite des Montagegestells befindet sich noch eine Leiste mit U-Profil als Halterungsvorrichtung in waagrechter Lage (9 in Abb. III.5). An ihr ist ein Absperrventil (Firma Sitec; Art.-Nr.: 710.3320; Typ 2: Eckventil) angebracht, welches als Ablaßventil (AV3 gemäß Tab. III.1) verwendet wird. Es ist für Drücke bis 1000 bar und Temperaturen bis zu 200 °C geeignet. Die Leiste kann auch als Ablagevorrichtung für das Ende des Lichtleiters dienen, der vom rechten seitlichen Sichtfenster des Druckbehälters durch die rechte Luftthermostatenwand zum Dioden-Array-Spektrophotometer (siehe Punkt III.3.6.2.4) führt, wenn der Hohlzylinder gerade vom Autoklavendeckel abgenommen ist.

Inmitten der hinteren Montageplatte (10 in Abb. III.5) befindet sich ein großes Loch (11 in Abb. III.5) mit einem Durchmesser von 14 cm. Es ermöglicht die Anbringung eines Elektromotors (16 in Abb. III.6), welcher über einen Keilriemen den Rührer (15 in Abb. III.6) im Autoklavendeckel antreibt. Rechts und links neben dem Loch befinden sich zwei Befestigungsvorrichtungen (12 in Abb. III.5), welche zur Anbringung einer Keilriemenabdeckung dienen (siehe Punkt III.3.1.1.3.2).

Es war notwendig, das von der Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH bezogene Montagegestell an seiner linken Seite noch durch eine Erweiterungsplattform (13 in Abb. III.5 und Abb. III.6) zu ergänzen. Letztere wurde mit einer Breite von 24 cm und einer Tiefe von 33 cm angefertigt. Sie befindet sich auf einer Höhe von 44 cm über der Grundplatte und ragt 20 cm über die linke Seite des ursprünglichen Montagegestells hinaus. Die Erweiterungsplattform ermöglicht die Aufstellung einer extern betriebenen HPLC-Pumpenmotoreinheit (P2b in Abb. III.2) mit Pumpenkopf (siehe Punkt III.3.1.6.1.2.1) und eines per Elektromotor betätigten Injektionsventils (EI gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.6.1). Durch eine in geeigneter Lage angebrachte Bohrung in der Erweiterungsplattform (13 in Abb. III.6) kann der Pumpenkopf-

einlaß der soeben genannten HPLC-Pumpe (P2b in Abb. III.2) senkrecht von unten durch ein dafür vorgesehenes Rohr direkt erreicht werden.

Um Netzstromgeräte problemlos innerhalb des Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2) verwenden zu können, wurden an die rückwärtigen Vierkantstangen des Montagegestells unter Verwendung einer geeigneten Metallplatte als Haltevorrichtung Steckdosen (14 in Abb. III.5) angebracht. Es handelt sich um eine Dreierkombination von Feuchtraumsteckdosen, die über Schutzklappen verfügen. Auf den Feuchtigkeitsschutz wurde für den Fall Wert gelegt, daß an den durch den Luftthermostaten führenden Kühlwasserschläuchen einmal eine Leckage auftreten könnte. Für die im Thermostaten auftretenden Temperaturen sind die Steckdosen geeignet. Die Stromversorgung erfolgt über ein Kabel durch die linke Luftthermostatenwand.

Das von der Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH gebaute Montagegestell ist aus einem Stahl angefertigt, der nicht rostfrei ist. Zum Zwecke des Rostschutzes ist es mit einem geeigneten Lack (siehe Seite 336) bestrichen. Stellen, an denen dieser beschädigt ist, sollten frühzeitig ausgebessert werden, zumal die Rostkorrosion innerhalb des zur Thermostatisierung verwendeten Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2) aufgrund des hohen Kohlendioxid-Anteils der Luft besonders schnell voranschreitet (siehe Punkt III.5). Die linkerhand an das Montagegestell angebrachte Erweiterungsplattform (13 in Abb. III.5) wurde aus rostfreiem Edelstahl angefertigt.

#### III.3.1.1.1.3.2 Druckfest gekapselter Rührer mit Keilriemenantrieb

Da es eine der Zielsetzungen für die aufzubauende Hochdruckapparatur war, Reaktionskinetiken untersuchen zu können, wurde bei der Planung derselben auf die Möglichkeit einer besonders effektiven Durchmischung des Autoklaveninhalts Wert gelegt.

Die Durchmischungszeit ist ein entscheidender begrenzender Faktor für die Auswertbarkeit von reaktionskinetischen Experimenten. Während der Zeit, in der die Reaktionskomponenten zusammengeführt und miteinander vermischt werden, darf die zu untersuchende Reaktion nur zu einem geringen Prozentsatz umgesetzt werden. Ist die Durchmischungszeit in der Reaktionskammer einer Kinetikapparatur im Vergleich zur Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion zu groß, so ist das beobachtete Meßsignal wegen der chaotischen Vorgänge des Mischens für kinetische Auswertungen unbrauchbar. Prinzipiell ist es für Apparaturen zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten immer wünschenswert, eine möglichst kleine Durchmischungszeit zu haben. Je geringer sie ist, desto weniger besteht durch sie eine Limitierung der Untersuchungsmöglichkeiten zu schnellen Reaktionen hin.

Des weiteren bringt bei der Hochdruckapparatur eine effektive und leistungsstarke Rührbarkeit des Autoklaveninhalts Vorteile, wenn größere Mengen eines oder mehrerer Stoffe im komprimierten Kohlendioxid gelöst werden sollen. Der Lösevorgang kann dann beschleunigt ablaufen.

Aus den dargelegten Gründen wurde neben der Möglichkeit des Durchmischens mit Hilfe eines auf dem Boden der Druckbehälterkammer bewegten Rührfisches (R2 gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.1.1.6) noch die des Rührens mit einem in den Autoklavendeckel eingebauten druckfest gekapselten Rührwerk (R1 gemäß Tab. III.1) geschaffen. Es können durch diese Einrichtungen Mischungszeiten erreicht werden, die so klein sind, daß die Schnelligkeit, mit der die Injektion erfolgt, zum begrenzenden Faktor für Kinetikuntersuchungen wird.

Abbildung III.6 zeigt das für die Druckapparatur speziell angefertigte Montagegestell mit dem in die vordere Montageplatte (1 in Abb. III.6) eingesetzten Autoklavendeckel (3 in Abb. III.6) und allen wichtigen Rührwerksbestandteilen. Da der von oben in den Deckel eingeschraubte



Rührer (15 in Abb. III.6) von einem Elektromotor (16 in Abb. III.6) über einen Keilriemen (18 in Abb. III.6) angetrieben wird, ist eine starre Befestigung des Autoklavendeckels unbedingt notwendig.

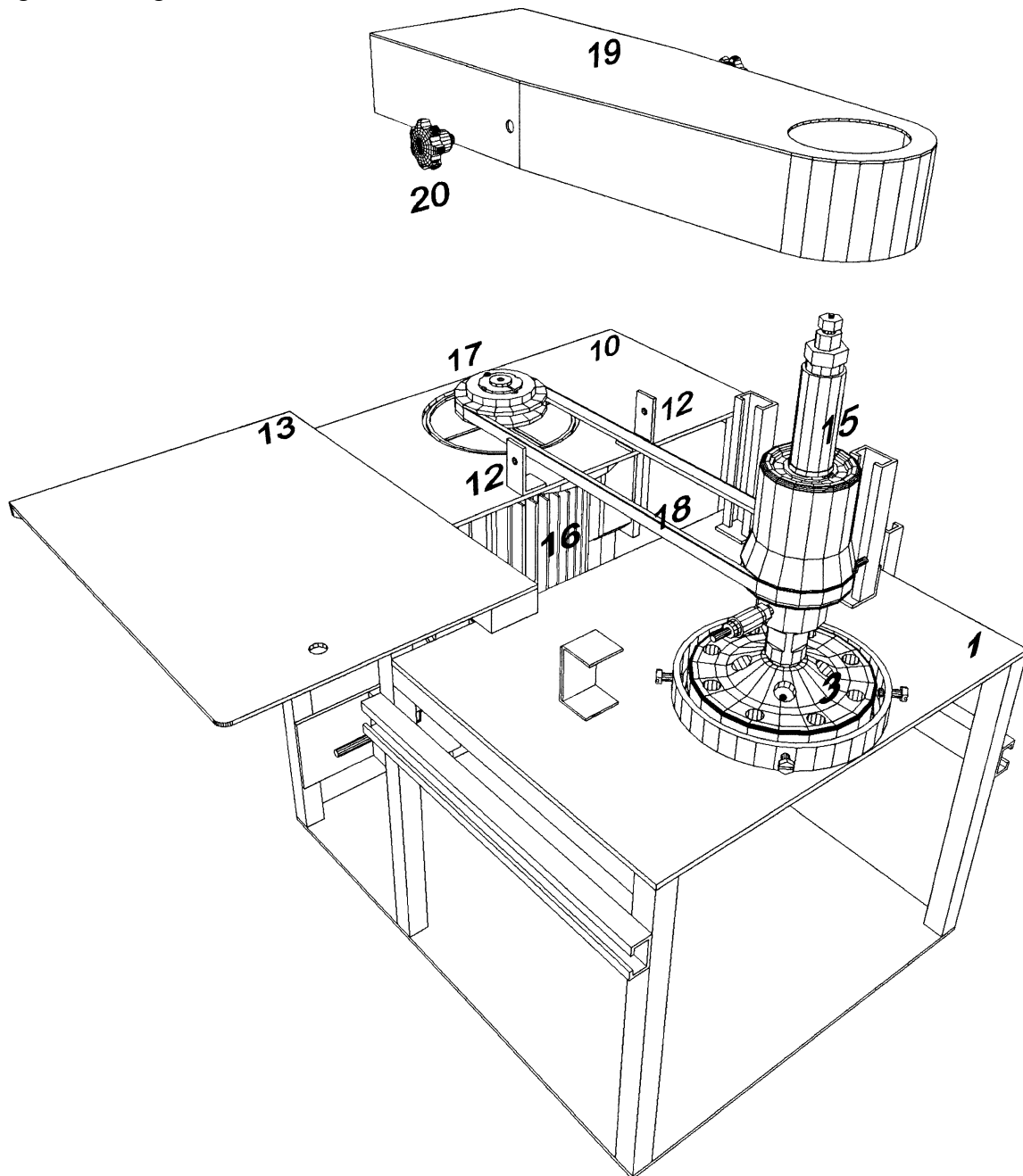


Abbildung III.6: Montagegestell mit Autoklavendeckel (3), druckfest gekapseltem Rührer mit Magnetantrieb (15), Rührwerksmotor (16), Keilriemenscheibe auf Spannhülse und Motorwelle (17), Keilriemen (18) und Keilriemenabdeckung (19)

(1: vordere Montageplatte, 10: hintere Montageplatte, 12: Halterungsvorrichtungen für Keilriemenabdeckung, 13: Erweiterungsplattform, 20: Befestigungsschrauben).

Als Rührer (R1 gemäß Tab. III.1; 15 in Abb. III.6 und Abb. III.7) dient ein Rührwerk der Bezeichnung MagneDrive® II vom Typ 0.75 02 SS 06 A der Firma Autoclave Engineers AE (Erie, Pennsylvania, USA), deren Produkte in Deutschland nur durch die Schmidt, Kranz & Co. GmbH (Velbert-Langenberg) vertrieben werden. Die folgende Beschreibung des Rührers zieht die Bedienungsanleitung [428] des Geräts heran und gibt zusätzliche Informationen:

Auf einer rohrförmigen Kapselung (15a in Abb. III.7) aus Edelstahl ist mit Hilfe von Kugellagern ein Umlaufgehäuse (15b in Abb. III.7) aus Aluminium drehbar angebracht. Letzteres besitzt außen einen Keilriemenschlupf, so daß es mit Hilfe eines Keilriemens um die Kapselung herum rotiert werden kann. Im Inneren des Umlaufgehäuses befinden sich zwei externe ringförmige Magnete. Sie stehen in einer starken magnetischen Kopplung zu einer Magneteinheit auf einer Rührwelle (15c in Abb. III.7) aus Edelstahl, die von der rohrförmigen Kapsel druckfest umschlossen wird. Bei der Drehung des Umlaufgehäuses reißen die externen Magneten die innere Magneteinheit und damit auch die Rührwelle mit unverminderter Drehzahl mit. Ein auf das untere Ende der Rührwelle auf ein 5/16-24 UNF-Gewinde aufgeschraubtes Rührblatt (15d in Abb. III.7) sorgt für die Durchwirbelung des Autoklaveninhalts. Der MagneDrive® II-Rührer darf bis zu einer maximalen Rührgeschwindigkeit von 3000 U/min betrieben werden. Er kann auf den Autoklaveninhalt zu dessen Durchmischung ein Drehmoment von wenigstens 1,808 Nm ausüben. Erst wenn zum Rühren ein noch größeres Drehmoment erforderlich ist, dann kann die magnetische Kopplung der Rührermagnete zu schwach zum Antreiben werden. In Systemen mit komprimiertem Kohlendioxid als Lösungsmittel ist dieser Fall aufgrund der recht niedrig anzusetzenden Viskositäten (siehe Punkt II.1.2) jedoch nahezu ausgeschlossen. Eine in der Autoklavenkammer ablaufende Polymerisationsreaktion ist als Grund für ein Versagen unter bestimmten Umständen denkbar. Bei nicht ungewöhnlichen Bedingungen stellt der MagneDrive® II -Rührer ein äußerst leistungsstarkes Durchmischungsinstrument für die hier interessierenden Systeme dar. Er kann bei der höchstzulässigen Rührgeschwindigkeit von 3000 U/min mit einer Leistung von maximal 0,57 kW auf den Druckbehälterinhalt einwirken. Als Nebeneffekt bewirkt das Rühren eine gewisse Erwärmung der Autoklavenbefüllung und damit auch eine Steigerung des Drucks.

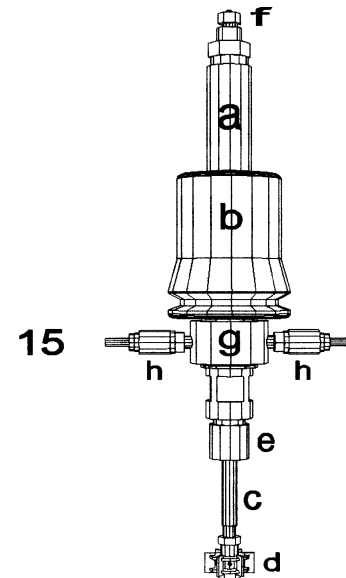
Die Anbringung der Kapsel des Rührers am Druckbehälterdeckel erfolgt mit Hilfe eines 1/1-14 UNF-Gewindes (15e in Abb. III.7) an ihrem unteren Ende. Zur Erzielung von Druckfestigkeit wird in die Verschraubung ein Dichtring aus Edelstahl eingelegt, welcher zur Steigerung seiner Dichtleistung mit Teflonspray behandelt werden sollte.

Eine interessante Anwendungsmöglichkeit des MagneDrive® II-Rührer ist, daß über seine Rührwelle, die innen hohl ist, Inertgas in den Autoklaven zugeführt werden kann. Oben am Rührer befindet sich hierfür ein Rohrverschraubungsanschluß (15f in Abb. III.7) vom Typ W 125 1/8", der derzeit durch einen Blindstopfen verschlossen ist. Das Rührblatt besitzt an zwei geeigneten Stellen Bohrungen, so daß der Austritt eines Inertgases aus der hohlen Rührwelle in die Druckbehälterkammer hinein nicht behindert ist. Über die Rührwelle dürfen nur inerte Gase und keine Flüssigkeiten in den Autoklaven eingeführt werden. Auch sollte nur zugeführt und nicht entnommen werden, damit nicht im komprimierten Kohlendioxid gelöste Stoffe in verstärktem Maße ins Innere des Rührers gelangen. Flüssigkeiten und Verunreinigungen können dort zu Undichtigkeit und anderweitigen Schäden führen.

Beim Betrieb des Rührers kommt es durch seine Drehbewegung zu einer Erwärmung vor allem im Kontaktbereich von druckfester Kapselung und Umlaufgehäuse, die besonders bei hohen Drehzahlen recht stark sein kann. Oberhalb einer Temperatur von 149 °C können die Magnete des Rührers thermisch beschädigt werden. Aus diesem Grund verfügt der Rührer über einen Kühlaufsatz (15g in Abb. III.7) mit zwei seitlich angebrachten 1/8" NPT-Schnellkupplungen (15h in Abb. III.7) für den Anschluß von Schläuchen zum Ein- und Auslaß von Kühlwasser. Die Strömungsrate, mit der dieses den Kühlaufsatz durchfließt, sollte ca. 2 L/min betragen. Das zur Kühlung benötigte Wasser wird von einem der Druckapparatur nahegelegenen Kaltwasserhahn entnommen und mittels eines geeigneten Schlauches durch die linke Wand des Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2) zum Einlaß des Kühlaufsatzes geführt. Von dessen Auslaß wird es über einen weiteren Schlauch durch die Rückwand des Thermostaten in den Ausguß der Labortischeinheit, auf welcher der Luftthermostaten schrank mit dem Montagegestell und dem Druckbehälter steht, geleitet. Ein kurz nach dem Kaltwasserhahn in den Schlauch integriertes Aquamobil ermöglicht eine visuelle Kontrolle des Was-

serflusses. Es ist zu beachten, daß sich die Strömungsrate des Leitungswassers aufgrund von Druckschwankungen im Wasserversorgungssystem mit der Zeit verändern kann. Sobald der MagneDrive® II -Rührer in Betrieb gesetzt wird, sollte er auch gekühlt werden. Auf jeden Fall ist dies bei Drehzahlen oberhalb 1500 U/min notwendig. Der Kühleffekt des Kühlaufsatzes kann auch eine gewisse Erniedrigung der Temperatur des Autoklaveninhalts bewirken, wenn er den durch das Rühren bedingten Temperatursteigerungseffekt überkompensiert. Eine entsprechende Druckabsenkung geht dann damit einher.

Abbildung III.7: Druckfest gekapselter Rührer MagneDrive® II mit Magnetantrieb (15); a: druckfeste Kapselung für Rührwelle mit innerer Magneteinheit, b: Umlaufgehäuse mit externer Magneteinheit und Keilriemenschlupf, c: hohle Rührwelle, d: Rührblatt, e: 1/1-14 UNF-Gewinde für Verschraubung mit Autoklavendeckel, f: Anschlußmöglichkeit für Inertgaszufuhr mit Blindstopfen, g: Kühlaufsatz, h: Schnelkupplungen für Kühlwasserschläuche.



Der Antrieb des MagneDrive® II-Rührers erfolgt durch einen Drehstrommotor (16 in Abb. III.6) vom Typ M80A2 der Firma ATM Antriebstechnik Maroldt GmbH (Wernau) mit einer Leistung von 0,75 kW. Der Motor ist von unten her an der hinteren Montageplatte (10 in Abb. III.6) des Montagegestells angebracht. Kontrolliert wird er über Einrichtungen des Schalt- und Anzeigenschrankes (siehe Punkt III.3.3). Der Antriebsmotor wird in seiner Drehzahl innerhalb der Grenzen 50 U/min und 3000 U/min betrieben. Die Einstellung der Motordrehzahl ist stufenlos vom Schalt- und Anzeigenschrank, vom Mikrocontroller (siehe Punkt III.3.5) oder vom Computerprogramm (siehe Punkt III.3.8.1.1.1) aus möglich. Drehzahlen unterhalb 50 U/min müssen vermieden werden, da der Drehstrommotor sonst Schaden nehmen kann.

Die Welle des Motors ragt durch ein großes Loch in der hinteren Montageplatte hindurch und trägt eine aufgesetzte kegelige Spannhülse, an die wiederum mittels eines Gewindestifts mit Innensechskant eine passende Riemenscheibe (17 in Abb. III.6) mit konisch zulaufender Innenaussparung angeschraubt ist. Damit ein Abwurf der Riemenscheibe ausgeschlossen ist, ist die Spannhülse mit ihrem breiten Ende nach oben auf der Motorwelle angebracht. Sie kann durch Aufweiten ihres Schlitzes dort aufgesetzt und abgenommen werden. Die Welle wird beim Aufsetzen von der Spannhülse sehr fest umschlossen, sobald die Aufweitung des Schlitzes aufgehoben wird. Da sowohl die Spannhülse als auch die Riemenscheibe aus nicht rostfreiem Stahl bestehen, waren sie im Luftthermostaten aufgrund des darin erhöhten Kohlendioxidgehalts der Luft von einer beschleunigten Rostkorrosion (siehe Punkt III.5) betroffen. Sie wurden daher an ihrer Oberfläche chemisch vernickelt.

Die Übertragung der Drehbewegung des Motors auf den MagneDrive® II-Rührer erfolgt mit Hilfe eines Keilriemens (18 in Abb. III.6). Da letzterer in den Schlupfen der Keilriemenscheibe und des Umlaufgehäuses mit fast genau dem selben Radius läuft, wird die Drehzahl des Elektromotors ohne nennenswerte Veränderung auf den Rührer übertragen. Ist ein Auswechseln des Keilriemens aufgrund von Verschleiß notwendig, so ist darauf zu achten, daß auf die rohrförmige Kapselung (15a in Abb. III.7) des Rührers keine zu großen Kräfte

te ausgeübt werden. Sie könnte verbogen werden, was eine schwere Beschädigung des MagneDrive® II-Rührers darstellt. Das Umlaufgehäuse (15b in Abb. III.7) und die Rührwelle (15c in Abb. III.7) rotieren dann eventuell nicht mehr störungsfrei. Nie darf der Riemen zuerst an den fixierten Rührer und die von der Spannhülse abgelöste Keilriemenscheibe angelegt und dann mit viel Kraft zusammen mit der Keilriemenscheibe auf die Spannhülse auf der Motorwelle gezogen werden. Beim Auswechseln des Keilriemens ist immer der Autoklavendeckel mit dem eingeschraubten Rührer aus seiner Befestigung am Montagegestell zu lösen. Wenn der neue Keilriemen um die auf der Spannhülse und der Motorwelle aufgesetzte Keilriemenscheibe gelegt ist und im Schlupf des Umlaufgehäuses sitzt, dann ist der Druckbehälterdeckel mit dem Rührer wieder am Montagegerüst zu befestigen. Im folgenden müssen im Sinne der Minimierung von Verschleiß Justierungen vorgenommen werden, die bewirken, daß der Keilriemen waagrecht läuft. Dies kann durch Heben oder Senken von Autoklavendeckel oder Spannhülse und Keilriemenscheibe erfolgen.

Damit beim Betrieb des Rührers der laufende Keilriemen keine Gefahr darstellt, ist die als Schutzvorrichtung extra angefertigte Keilriemenabdeckung (19 in Abb. III.6) aus Aluminium bei jedem Einsatz des MagneDrive® II-Rührers am Montagegestell über dem Riemen anzubringen. Die hintere Montageplatte ist hierfür mit zwei Halterungsvorrichtungen (12 in Abb. III.6) versehen, an denen die Keilriemenabdeckung mit Hilfe von zwei Befestigungsschrauben (20 in Abb. III.6) angebracht werden kann. Als Befestigungsmittel gut geeignet sind zum Beispiel Sterngriffe der Form L nach DIN 6336 [429] mit Griffweite 32 mm und einem auf ca. 6 mm gekürztem M6-Gewinde. Bei Mißachtung des Gebots, bei Betreiben des Rührers die Keilriemenabdeckung anzubringen, setzt sich der Experimentator der Gefahr aus, sich unter Umständen schwer zu verletzen. Eine Amputation eines oder mehrerer Finger ist zum Beispiel denkbar.

#### III.3.1.1.1.3.3 Stromdurchführung

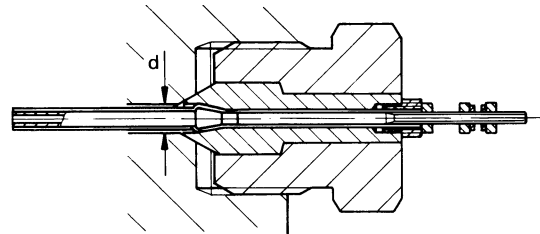
Die Planung der errichteten Druckapparatur beinhaltete von Anfang an, daß neben absorptionspektrophotometrischen Experimenten auch einmal fluoreszenzspektrophotometrische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen an Systemen in komprimiertem Kohlendioxid möglich sein sollten. Die Ausbaufähigkeit der aufgebauten Anlage zur Fluoreszenzspektroskopie hin ist durch das frontale Sichtfenster im dickwandigen Hohlzylinder gegeben. Für die gewünschte Realisierung von Leitfähigkeitsmessungen wurde im Autoklavendeckel einer der vier angebrachten Hochdruckverschraubungsanschlüsse mit Durchführung zur Druckbehälterkammer zur Anbringung einer druckfesten Stromdurchführung vorgesehen.

Die Platzreservierung am Deckel begründet sich dadurch, daß die Entwicklung einer an der Deckelstopfenunterseite befestigten Elektrode geplant wurde. Der stählerne Druckbehälter selbst bietet die Möglichkeit, als Gegenelektrode zu dienen. Die in einen der Hochdruckverschraubungsanschlüsse des Deckels zunächst ohne Nutzung eingeschraubte selbstdichtende Stromdurchführung (Firma Sitec; Art.-Nr.: 770.8350) dichtet druckunterstützt durch metallische Konusdichtung gegen den Behälterinnendruck. Ihr Leiter ist elektrisch gegenüber dem Druckbehältermaterial isoliert. Abbildung III.8 zeigt die zur Verwendung vorgesehene Stromdurchführung. Sie ist für Betriebstemperaturen zwischen  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $+175\text{ }^{\circ}\text{C}$  und für eine Stromstärke von maximal 10 A geeignet und ist durch einen Durchschlagswiderstand von mehr als  $10^{11}\text{ }\Omega$  charakterisiert. Zur Anbringung eines Anschlußdrahtes ist der Leiter der Stromdurchführung außen mit einem Gewinde und passenden Muttern zur Befestigung versehen. Auf der dem Druck zugewandten Seite ist der isolierte Leiter als Rohr mit einem Außendurchmesser von 2 mm und einem Innendurchmesser von 0,7 mm ausgebildet. Hier kann ein Draht angelötet werden. Die das Rohr aufnehmende Bohrung im Boden eines Hochdruckverschraubungsanschlusses sollte einen Durchmesser von 3 mm (d in Abb. III.8) besit-

zen. Durch die entsprechenden Bohrungen des Druckbehälterdeckels (siehe Abb. VII.15) wird diese Anforderung erfüllt. Die standardmäßige Länge des Rohres von 50 mm wurde gekürzt, um die Stromdurchführung in einen Hochdruckverschraubungsanschluß des Autoklavendeckels einbringen zu können. Die Dimensionen der Stromdurchführung sind so beschaffen, daß das Festziehen der Verschraubungen, mit denen der dickwandige Hohlzylinder am Autoklavendeckel befestigt wird, nicht behindert ist (siehe die Punkte III.3.1.1.1.4 und III.3.1.1.1.5).

Durch die Diplomarbeit von C. Blattner [430] wurde die Druckapparatur zur Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen aufgerüstet. Erste erfolgreiche Messungen von Konduktivitäten sind bereits von ihm erzielt worden [431].

Abbildung III.8: Stromdurchführung (Firma Sitec) [387].



#### III.3.1.1.1.4 Flanschverbindung mit Dehnschaftschrauben

Sowohl der dickwandige Hohlzylinder als auch der Deckel des Autoklaven sind mit Flanschen entsprechend den sicherheitstechnischen Anforderungen und den Regeln der Technik versehen, so daß der Druckbehälter mit Hilfe von mehreren Verschraubungen verschlossen werden kann (siehe Abb. VII.4) und unter Druck sicher und dicht ist. Die scheibenförmige Flanschverbindung des Autoklaven ist für acht im gleichmäßigen Winkelabstand liegende und konzentrisch angebrachte Verschraubungselemente ausgeführt (siehe die Abbn. VII.5, VII.13 und VII.14).

Regeln für die Berechnung, Konstruktion und Auslegung von Druckbehälterflanschen geben unter anderem das AD-Merkblatt B8 [432], die VDI-Richtlinie 2230 [433] und DIN V 2505 [434]. Des weiteren sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [424, 435, 436]. Zum Werkstoff von Druckbehälterflanschen gibt das AD-Merkblatt W9 [437] Bestimmungen, welches auch auf das AD-Merkblatt W2 [415] verweist.

An die Schraubenverbindungen, welche die Flansche des dickwandigen Hohlzylinders und des Autoklavendeckels zusammenhalten, werden ganz besondere Ansprüche gestellt. Sie sollen einerseits die beiden Druckbehälterbauteile fest und druckdicht zusammenhalten, andererseits sich aber in die Länge dehnen, wenn der Druck im Autoklaven trotz aller anderen Sicherheitsvorkehrungen den höchstzulässigen Wert deutlich überschreitet. Die Flanschverbindung wird dann undicht und der gefährliche Überdruck kann sich abbauen, ohne größeren Schaden anzurichten. Damit die Schraubverbindungen, die mit einem Dehnschaft versehen sein müssen, ihren Aufgaben gerecht werden können, muß das für sie verwendete Material entsprechend ausgesucht und behandelt worden sein, und ihre Dimensionierungen müssen richtig gewählt sein.

Festsetzungen zur Auswahl geeigneter Werkstoffe für Schrauben und Muttern und der an sie gestellten Anforderungen sowie Bestimmungen für Prüfung, Kennzeichnung und Güte-eigenschaftsnachweis sind durch die AD-Merkblätter W2 [415] und W7 [438] gegeben. Berechnungsgrundlagen zur Auswahl geeigneter Dimensionierungen bietet das AD-Merkblatt B7 [439]. Darüber hinaus sei wieder auf die einschlägige Literatur verwiesen [424, 433].

Ab einem zulässigen Betriebsüberdruck von mehr als 40 bar sollen nach AD-Merkblatt B7 Dehnschrauben verwendet werden.

Bei den durch die Herstellerfirma Heinsch ausgesuchten Schrauben für den Druckbehälter handelt es sich um Schraubenbolzen mit Dehnschaft mit der Bezeichnung GR M12x60 DIN 2510-YK nach DIN 2510-4 [440]. Sie haben ein Einschraubende der Form G mit einem kurzen M12-Gewinde und ein Mutternende der Form R mit einem langen M12-Gewinde und einem Zapfen, der mit einem Zweikant der Schlüsselweite 7 mm versehen ist. Die Länge der Schrauben ohne Zapfen beträgt 60 mm. Eine Zeichnung einer solchen Stiftschraube zeigt Abbildung VII.16.

Sowohl die Dehnschaftschrauben als auch die Muttern, die zur Verschraubung der Flansche des dickwandigen Hohlzylinders und des Autoklavendeckels verwendet werden, bestehen aus einem Material mit der Werkstoffnummer 1.1181, für das in Deutschland früher nur der Kurzname Ck35 gebräuchlich war. Im Zuge des Fortschreitens der europäischen Normungsarbeit erhielt dieses Material zusätzlich die Kurzbezeichnung C35E [441, 442]. Beide Kurznamen werden gegenwärtig benützt. Es handelt sich um einen unlegierten Vergütungsstahl mit einem Kohlenstoffgehalt von ca. 35 hundertstel Gewichtsprozent und einem niedrigen Phosphor- und Schwefelgehalt (jeweils kleiner 0,035 Gew.-%). Er ist laut AD-Merkblatt W7 [438] für die Herstellung von Schrauben und Muttern für Druckbehälterverschraubungen geeignet. Der Werkstoff ist warmfest, was bedeutet, daß er gute mechanische Eigenschaften unter langzeitiger Beanspruchung bis hinauf zu höheren Temperaturen (ca. 350 °C [445]) aufweist. Dazu gehören eine hohe Zeitdehngrenze und eine große Zeitstandfestigkeit. Vor allem die Eigenschaften, die eine Langzeitbeanspruchung betreffen, werden an diesem Material besonders geschätzt.

Stahl mit der Kurzbezeichnung Ck35 als Werkstoff für Dehnschrauben und Muttern, die für einen Druckbehälter zur Verwendung vorgesehen sind, muß nach AD-Merkblatt W7 [36] den Gütevorschriften der DIN 17240<sup>21</sup> [443] genügen. Daß dies bei dem Material, aus dem die verwendeten Schrauben angefertigt sind, der Fall ist, bestätigt ein Abnahmeprüfzeugnis vom Typ 3.1B nach DIN EN 10204 [392], das durch die Qualitätssicherungsabteilung des Stahlwerks Saar Blankstahl GmbH (Homburg) erstellt wurde. Das Zertifikat ist in den Anhang dieser Arbeit eingebunden (siehe Abb. VII.3). Hersteller der Schrauben ist die Firma Schuster GmbH (Brachbach), bezogen wurden sie über die Max Mothes GmbH & Co. KG (Düsseldorf). Eine Anlage des Abnahmeprüfzeugnisses (nicht in diese Arbeit aufgenommen) gibt eine Vergütung des Werkstoffes durch folgende Wärmebehandlung an: Durch Austenitisieren bei 870 °C mit anschließendem Abschrecken durch Öl wurde zunächst gehärtet. Anschließend wurde bei einer Temperatur von 710 °C mit einer Haltezeit von 2,5 Stunden angelassen. Das Material ist außerdem spannungsarmgeglüht. Ein Werkstoff der Kurzbezeichnung Ck35, der den Gütevorschriften der DIN 17240 [443] genügt, ist durch eine 0,2 %-Dehngrenze von wenigstens 280 Nmm<sup>-2</sup>, eine Zugfestigkeit zwischen 500 Nmm<sup>-2</sup> und 650 Nmm<sup>-2</sup>, eine Bruchdehnung von mindestens 22 % und eine Brucheinschnürung von wenigstens 45 % charakterisiert. Diese in der Norm angegebenen Werte dienen als Kennwerte für die Bemessung der Verbindungselemente von Autoklavenflanschen. Nach DIN EN 10269 [444] können für einen Stahl der Werkstoffnummer 1.1181 zudem eine Dichte von 7,85 g cm<sup>-3</sup> und ein Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen 20 °C und 100 °C von  $11,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  angenommen werden.

Schrauben und Muttern für Druckbehälter aus dem Material der Kurzbezeichnung Ck35 müssen nach AD-Merkblatt W7 [438] auch den Regelungen von DIN 267-13 [445] genügen. In dieser Norm ist dem betreffenden Werkstoff zusätzlich das Kennzeichen YK zugeordnet. Außerdem ist dort geregelt, daß sich dieses Kürzel oder ein Kennzeichen der Festigkeitsklasse zusammen mit einem Herkunftszeichen auf dem Verbindungselement befinden muß, sofern dies aus Platzgründen möglich ist. Im Falle der verwendeten Dehnschrauben sind entsprechende Kennungen gemäß DIN 2510-4 [440] auf der Stirnfläche des Zapfens am Mut-

<sup>21</sup> Mittlerweile ersetzt durch DIN EN 10269 [444].

ternende angebracht. Neben dem Materialkennzeichen YK ist das Herstellerzeichen  $\text{\textcircled{S}}$  der Firma Schuster GmbH eingeschlagen. DIN 267-13 [445] regelt auch, welche Werkstoff-Paarungen für im Druckbehälterbau verwendete Schrauben und Muttern aufgrund der physikalischen Eigenschaften zweckmäßig sind. Wird für die Dehnschaftschrauben das Material Ck35 verwendet, so werden für die Muttern die Stähle mit den Kurzbezeichnungen C35N, C35V, Ck35 oder 35B2 empfohlen. In diesem Fall fiel die Wahl bezüglich des Werkstoffes der Muttern auf das Material der Dehnschrauben.

Durch die Herstellerfirma des beschriebenen Autoklaven sind Sechskantmutter mit der Bezeichnung NF M12 DIN 2510-YK nach DIN 2510-5 [446] zur Verwendung bei der Verschraubung des dickwandigen Hohlzylinders mit dem Druckbehälterdeckel vorgesehen. Sie sind nach der Regelform NF ausgebildet, mit einem M12-Gewinde versehen und besitzen eine Schlüsselweite von 22 mm. Eine Zeichnung ist durch Abbildung VII.17 gegeben. Gemäß DIN 267-13 [445] sind auf der Stirnfläche der Sechskantmutter Kennzeichnungen zu Material und Hersteller angebracht. Die Muttern tragen das Werkstoffkürzel YK und das Herstellerzeichen LE, welches für die Firma Lippische Eisenindustrie GmbH (Detmold) steht. Das Aufschrauben auf die Stiftbolzen sollte immer mit der Auflagefläche (Telleransatz) voran geschehen, so daß die Kennzeichnungen auf der Stirnfläche gelesen werden können.

Aufgrund fehlender Stahlveredler ist der unlegierte Stahl der Kurzbezeichnung Ck35 nicht rostfrei. Da aus den verschiedensten Gründen die Dehnschaftschrauben und Muttern Feuchtigkeit und Nässe immer wieder ausgesetzt sind (z. B. Anwendung eines Lecksuchsprays bei der Suche nach Undichtigkeiten oder Reinigen des Druckbehälters mit Wasser) und wegen des erhöhten Kohlendioxidgehalts der Luft im Luftthermostaten (siehe Punkt III.5), wären die Verbindungselemente ohne eine Rostschutzmaßnahme von einer schnell fortschreitenden Korrosion betroffen.

Um die Schrauben und Muttern vor dem Verrosten zu bewahren, wurden sie einer speziellen Bearbeitung unterzogen. Durch das Eloxalwerk Krämer + Eckert GmbH & Co. KG (Ehingen) erhielten sie eine anorganische Grundbeschichtung DELTA<sup>®</sup>-Tone 9000 und zusätzlich darüber zwei organische Deckschichten DELTA<sup>®</sup>-Seal in schwarzer Farbe. Unter Punkt III.5 wird auf diese Korrosionsschutzmethode näher eingegangen.

#### III.3.1.1.1.5 Dichtung zwischen dickwandigem Hohlzylinder und Deckel

Für einen Experimentator ist es bei seinen Versuchen von großer Wichtigkeit, daß der Deckel das zylindrische Stahlgefäß druckfest verschließt. Um möglichen Schwierigkeiten vorzubeugen, sei die Funktionsweise der Dichtung dargestellt und die richtige Art und Weise des Anschraubens des Stahlgefäßes an den Deckel erläutert.

Beim Verschrauben von Deckel und Edelstahlzylinder wird der männliche 30°-Konus des Verschlußstopfens in den weiblichen 28°-Konus der Zylinderaushöhlung gepreßt (siehe Abb. VII.4). Dadurch wird jedoch keine Konusdichtung mit metallisch dichtender ringförmiger Kontaktzone ausgebildet, so wie das bei den Standard-Hochdruckrohrverschraubungen (siehe Punkt III.3.1.9.1) der Fall ist. Für eine Dichtung dieser Art über einen so großen Durchmesser müßten beim Verschließen viel zu große Kräfte angewandt werden. Des weiteren wären die beiden Konen in ihrem Berührungsbereich bei jedem Verschrauben von einer gewissen plastischen Verformung betroffen. Dies würde bedeuten, daß der Druckbehälter nicht beliebig oft zu öffnen und wieder zu verschließen wäre. Die beiden Konen müßten immer wieder einer Nachbearbeitung unterzogen werden. Da hierbei jedoch immer Material abgetragen werden muß, ist dies auch nicht in unbegrenztem Umfang möglich. Zu den Problemen, die ein korrektes Verschrauben von Deckel und Hohlzylinder schon bringen würde, käme noch hinzu, daß bei einem Zusammenschrauben mit Verkantung Schäden an den Konen

entstehen könnten, die eventuell nicht mehr korrigierbar wären. Im hier vorliegenden Fall werden auf das Material der beiden Konen allenfalls elastische Beanspruchungen ausgeübt. Die Bestandteile des Druckbehälters sind so dimensioniert, daß die Konen von Deckelstopfen und Zylinderaushöhlung nicht bis zur plastischen Materialbeanspruchung zusammengepreßt werden können, solange keine Verkantung vorliegt. Dies wird durch ein vorheriges Aufliegen der Flansche des Deckels und des Hohlzylinders verhindert.

Die druckfeste Dichtung zwischen den beiden Behälterbauteilen wird durch den in die Ringnut des Deckelstopfens (siehe Abb. VII.15) eingesetzten PTFE-O-Ring (siehe Seite 126) erzielt. Ein noch unbenützter Dichtring wird beim Verschraubungsvorgang mit dem äußeren Teil seines Materials in den schmalen Spalt gequetscht, der zwischen den beiden in ihrem Winkel leicht differierenden Konen von Deckelstopfen und Hohlzylinderausböhrung klafft. Dies ist besonders gut möglich, da der eindringende Konus, auf dem der O-Ring sitzt, den etwas größeren Kegelöffnungswinkel besitzt. Das in den Spalt gequetschte Dichtringmaterial bewirkt bei richtiger Vorgehensweise bei der Verschraubung einen druckfesten Verschuß der Druckbehälterkammer. Es ist nicht unbedingt notwendig, für jedes Verschließen des Autoklaven einen neuen Dichtring einzusetzen. Nur wenn besondere Anforderungen an die Druckdichtigkeit gestellt werden, lohnt sich der relativ große finanzielle Aufwand des Benützens eines neuen PTFE-Rings bei jedem Experiment. Schon einmal gequetschte O-Ringe können vielfach ohne bemerkbare Beeinträchtigung der Druckfestigkeit wiederverwendet werden.

Beim Verschrauben der beiden Druckbehälterbauteile ist im Sinne der Dichtigkeit und des Erhalts des Autoklaven darauf zu achten, daß der PTFE-Dichtring auf möglichst gleichmäßige Art und Weise gequetscht wird und daß es nicht zu einer Verkantung kommt. Deswegen sind die acht Verschraubungen mit Sorgsamkeit und Bedacht anzuziehen. Es wird folgende Vorgehensweise empfohlen:

Zunächst sind die unter Punkt III.3.1.1.1.4 näher beschriebenen Stiftschrauben mit ihrem Einschraubende voran in die Einschraublöcher des Flansches am dickwandigen Hohlzylinder einzudrehen und dann mit Hilfe eines Schraubenschlüssels leicht festzuziehen. Dies ermöglicht der Zweikant an dem Zapfen, der sich am Mutterende eines Schraubbolzens befindet (siehe Abb. VII.16). Hierauf wird das Edelstahlgefäß von unten her an den Deckel (3 in den Abbn. III.5 und III.6) herangebracht, und alle Stiftschrauben werden gleichmäßig durch seine Bohrungen geführt. Für diesen Vorgang kann die Verwendung einer kleinen Hebebühne („Laborboy“) hilfreich sein. Anschließend ist es erforderlich, den Edelstahlzylinder fest an den Deckel angedrückt zu halten, um die Muttern (siehe Punkt III.3.1.1.1.4) auf die Stiftschrauben aufzubringen und sie danach festzuziehen. Für einen auf sich allein gestellten Experimentator ist der Laborboy hierfür ein unverzichtbares Hilfsmittel. Nach dem handfesten Aufdrehen der Muttern auf die Stiftschrauben wird in Kreisrichtung unter Einhaltung der sequenziellen Abfolge eine Verschraubung nach der anderen bis zu einem gewissen Drehmoment angezogen. Hierbei ist es empfehlenswert, zunächst mit einem kleinen Anziehdrehmoment zu beginnen und dieses von einem Umlauf zum anderen zu steigern. Letztendlich sollte bei den hier verwendeten Stiftschrauben ein Anziehdrehmoment von 23 Nm [469] erreicht, aber auch nicht überschritten werden. Ein noch stärkeres Anziehen resultiert nicht darin, daß der Hohlzylinder noch fester mit dem Deckel zusammengepreßt wird, sondern vielmehr darin, daß die Dehnschaftschrauben in die Länge gezogen werden. Zum einen wird dadurch deren charakteristische Zugfestigkeit herabgesetzt und zum anderen führt ein Anziehen mit zu großem Drehmoment früher oder später zum Schraubenbruch. Werden die Verschraubungen bis zum letzten Umlauf mit einem zu kleinen Drehmoment angezogen, so kann eine Undichtigkeit zwischen Edelstahlzylinder und Deckel die Folge sein. Um beim Festziehen der Verschraubungen das Anziehdrehmoment richtig dosieren zu können, empfiehlt es sich, einen Drehmomentschlüssel zu verwenden. Je geringer die Steigerung des Anziehdrehmoments von Umlauf zu Umlauf gewählt wird, desto gleichmäßiger wird der PTFE-Dichtring in den Spalt



zwischen den Konen von Deckelstopfen und Hohlzylinderausbohrung gequetscht. In der Regel ist es aber vollkommen ausreichend, eine oder zwei Steigerungen des Anziehdrehmoments während des gesamten Verschraubungsvorganges vorzunehmen.

Für das Vorhandensein geeigneter Werkzeuge im Labor wurde gesorgt. Ein bereitgestellter Drehmomentschlüssel der Bezeichnung Torcofix-K (Firma Rahsol; Art.-Nr.: 4550-05) kann variabel innerhalb eines Bereiches von 5 Nm bis 50 Nm auf ein bestimmtes Drehmoment eingestellt werden. Unter Zuhilfenahme einer Verlängerung und einer 22er Nuß kann man alle Verschraubungen des Autoklavenflansches bequem erreichen und festziehen. Der Drehmomentschlüssel darf nur zum Anziehen und nicht zum Lösen der Muttern verwendet werden. Wird er trotzdem zum Aufschrauben benützt, so kann er schwer beschädigt werden. Zum Öffnen des Druckbehälters ist die zur Verfügung stehende Ratsche vorgesehen.

#### III.3.1.1.1.6 Rühren durch Magnetrührfisch

Das Durchmischen des Autoklaveninhalts kann einerseits von oben her durch den in den Druckbehälterdeckel eingebauten druckfest gekapselten Rührer (R1 gemäß Tab. III.1) mit Keilriemenantrieb erfolgen. Diese Methode anzuwenden ist vor allem dann sinnvoll, wenn große Tensidmengen in den Autoklaven eingesetzt werden oder wenn relativ schlecht lösliche Substanzen gelöst werden sollen. Andererseits kann auch auf dem Boden des dickwandigen Hohlzylinders unter Verwendung eines gewöhnlichen Magnetrührers (R2 gemäß Tab. III.1) und einem Rührfisch gerührt werden. Da der Autoklav aus einem nur sehr wenig magnetisierbarem Werkstoff angefertigt ist, können Magnetfelder relativ gut in ihn eindringen. Der 15 mm starke ebene Boden des Druckbehälters kann den Antrieb eines im Autoklaven liegenden Rührfisches durch einen Magnetrührer nicht verhindern.

Verwendung für die letztere Durchmischungsmethode findet ein Magnetrührer der Bezeichnung IKAMAG MINI-MR der Firma Janke & Kunkel GmbH & Co. KG – IKA LABORTECHNIK (Staufen). Das von ihm ausgehende Magnetfeld ist stark genug, um einen im Autoklaven liegenden Rührfisch mit ausreichender Kraft antreiben zu können. Er verfügt über einen Drehzahlbereich von 0 U/min bis 2000 U/min. Aus verschiedenen Gründen ist dieser Magnetrührer für die Arbeit mit der Druckapparatur ganz besonders gut geeignet. Zum einen sind seine bescheidenen Abmessungen von 120 mm x 120 mm x 45 mm ideal für einen Einsatz unter dem Druckbehälter. Zum anderen ist sein geringes Gewicht von nur ca. 450 g von großem Vorteil. Mit Hilfe einer kleinen Hebebühne („Laborboy“) kann er so problemlos auf und ab bewegt werden. Die Stromversorgung des Magnetrührers ist wegen der am Montagegestell angebrachten Steckdosenleiste (14 in Abb. III.5) innerhalb des Luftthermostatschrankes möglich.

Von Interesse ist eine möglichst starke magnetische Kopplung zwischen dem Magnetrührer und dem Rührfisch im Inneren des Autoklaven. Deswegen wurden Magnetrührfische mit einem besonders starken Magnetkern verwendet. Es handelt sich um BOLA-Power-Magnetrührstäbe [470] der Firma Bohlender (Lauda-Königshofen) mit der Artikelnummer C 365-20. Auf Grund ihres besonderen Magnetwerkstoffes können sie ein ca. 4 mal höheres Drehmoment übertragen als normale Rührfische mit ähnlicher Geometrie. Ihre speziell gewählte Dimensionierung zwischen Durchmesser (8 mm) und Länge (20 mm) bewirkt zudem ein Optimum an Kraftübertragung und eine besonders gute Verwirbelung.

Die Kombination des verwendeten Magnetrührers und der besonderen Rührfische bewährt sich sehr gut. Werden nicht allzu große Mengen eines Tensids in den Autoklaven eingesetzt, so wird durch das Rühren am Autoklavenboden eine gute Durchmischung des Druckbehälterinhalts erzielt. Fast alle in dieser Arbeit dargestellten Experimente wurden nur mit Magnetfischrührung durchgeführt. Sollte der Rührfisch im Autoklaven wegen zu großer Mengen noch ungelösten Tensids einmal hängen bleiben, so kann er oft durch mehrmaliges

und schnelles Verändern der Drehzahl des Magnetrührers befreit werden. Eine besonders starke loslösende Wirkung kann durch einen kräftigen Stabmagneten erzielt werden, der am Druckbehälterboden hin- und herbewegt wird.

Durch das Rühren mittels Magnetrührfisch kommt es zu einer minimalen Temperaturerhöhung im Autoklaven. Sie beträgt nicht mehr als ein bis zwei Zehntel Grad Celsius. Es hat sich bewährt, den Rührfisch mit der mittleren am Magnetrührer einstellbaren Rührgeschwindigkeit anzutreiben. Bei niedrigeren Drehzahlen kann die Effektivität der Durchmischung des Autoklaveninhalts möglicherweise nicht zufriedenstellend sein. Bei höheren dagegen fängt der Rührfisch häufig zu hüpfen an.

Vor chemischen Einflüssen sind die verwendeten Magnetrührfische nahezu universell durch ihren Überzug aus Teflon geschützt.

### III.3.1.1.2 Druckmessung

Aus experimentellen und sicherheitstechnischen Gründen ist es notwendig, den Druck im Inneren des Autoklaven messen und überwachen zu können. An den Druckbehälter sind zu diesem Zweck über kurze Rohrverbindungen und ein T-Stück ein analoges Manometer (AM2 gemäß Tab. III.1) und ein Druckmeßumformer (DU2 gemäß Tab. III.1) angebracht. Im aktuellen Versuchsaufbau wird hierfür der rechte vordere Hochdruckverschraubungsanschluß des Deckels benützt. Vorschriften über Druckmeßeinrichtungen von Druckapparaturen sind durch das Blatt TRB 403 [447] der Technischen Regeln zur Druckbehälterverordnung gegeben. Demnach müssen Druckbehälter oder Druckräume, deren Betriebsüberdruck größer als der atmosphärische Druck ist, mit mindestens einer für den Betriebszweck geeigneten Druckmeßeinrichtung ausgerüstet sein.

Um auch bei einem Stromausfall oder bei einer elektrotechnischen Störung über eine Druckanzeige zu verfügen, ist der Druckbehälter nicht nur mit einem von Elektrizität abhängigen Druckmeßumformer, sondern zusätzlich noch mit einem analogen Manometer (AM2 gemäß Tab. III.1) versehen. Dieses ermöglicht obendrein eine Kontrolle der Druckanzeige des mit dem Druckmeßumformer (DU2 gemäß Tab. III.1) in Verbindung stehenden Digitalanzeigegegerätes.

Nach TRB 403 [447] müssen Überdruckmeßgeräte so beschaffen sein, daß im Falle ihres Undichtwerdens oder Berstens Beschäftigte nicht durch das Beschickungsgut oder durch Bruchstücke verletzt werden können. Als den Sicherheitsanforderungen genügend werden Überdruckmeßgeräte nach DIN 16006<sup>22</sup> [448] genannt. Das zur Messung des Drucks im Inneren des Autoklaven verwendete analoge Manometer (AM2 gemäß Tab. III.1) entspricht in seiner Ausführung den sicherheitstechnischen Bestimmungen dieser Norm. Es handelt sich um ein Rohrfeder-Sicherheits-Manometer der Typenbezeichnung RSCh 100-3 [449] mit Chemie-Bajonettringgehäuse von der Firma Manotherm Beierfeld GmbH (Beierfeld). Zum Nachweis seiner Normgerechtigkeit ist es im oberen Bereich seines Zifferblattes mit einem DIN-Prüfzeichen<sup>23</sup> versehen. Dieses weist aus, daß der Gerätetyp eine Prüfung durch eine von der *Deutschen Gesellschaft für Warenkennzeichnung GmbH (DGWK)* bezeichnete Prüfstelle bestanden hat. Ein das Manometer betrachtender Experimentator ist durch die eingehaltenen Sicherheitsvorschriften der DIN 16006 [448] in hohem Maße geschützt. Zum einen besteht die Sichtscheibe des Manometers aus einem Verbund-Sicherheitsglas mit einer Dicke von 4 mm, so daß bei einer auftretenden Schadhafteigkeit des Gerätes die Wahrscheinlichkeit gering ist, daß Glassplitter von ihm weggeschleudert werden. Zum anderen ist zwischen dem

<sup>22</sup> Mittlerweile ersetzt durch DIN EN 837-1 [451].

<sup>23</sup> DIN-Prüfzeichen: 

Meßorgan und dem Zifferblatt eine bruchssichere Trennwand eingebaut, und die Rückwand des Gerätes ist ausblasbar. Ein defektbedingter Überdruck kann sich so über die Geräterückseite abbauen, was für den Experimentator ungefährlicher ist.

Von der Bauart her ist das analoge Manometer ein Überdruckmeßgerät mit Rohrfeder nach DIN 16064<sup>22</sup> [450] mit einem Gehäusedurchmesser von 100 mm und einer Genauigkeitsklasse von 1,0. Die Rohrfeder ist in Schraubenform aus Edelstahl der Werkstoffkennzeichnung 1.4571 ausgebildet. Eine Genauigkeitsklasse von 1,0 besagt, daß das Analogmanometer einen Anzeigefehler besitzt, der kleiner als 1 % des Skalenendwertes ist. Da der Druckanzeigebereich des verwendeten Überdruckmeßgerätes sich von 0 bar bis zu 600 bar erstreckt, ist die maximale Anzeigenauigkeit somit  $\pm 6$  bar groß. Wie durch TRB 403 [447] vorgeschrieben, ist der höchstzulässige Betriebsüberdruck (500 bar; siehe Seite 116) auf dem Zifferblatt durch eine rote Warnmarkierung gekennzeichnet. An seiner Unterseite ist das Analogmanometer in Sonderausführung mit einem Hochdruckverschraubungsanschluß für  $\frac{1}{4}$ "-Rohre (siehe Punkt III.3.1.9.1) mit M16 x 1,5-Innengewinde und Dichtkonus versehen. Befestigt ist das analoge Manometer (AM2 gemäß Tab. III.1) im aktuellen Versuchsaufbau an einer Halterung (6 in Abb. III.5) auf der vorderen Montageplatte des für die Druckapparatur gebauten Montagegestells (siehe Punkt III.3.1.1.3.1).

Damit Daten über den Druck im Inneren des Autoklaven auch in einen Computer eingelesen werden können, ist über kurze Rohrverbindungen und ein T-Stück zusätzlich zum analogen Manometer (AM2 gemäß Tab. III.1) noch ein dafür geeigneter Druckaufnehmer (DU2 gemäß Tab. III.1) am Druckbehälterdeckel angeschlossen. Verwendung findet ein DMS-Druckmessumformer der Firma Haenni Mess-Systeme GmbH (Stuttgart) der Typenbezeichnung ED 517/314.211/165. Die mechanische Meßgröße Druck wird bei diesem Gerät nach dem physikalischen Wandlerprinzip des Dehnungsmeßstreifens (DMS) [452] in ein elektrisches Signal transformiert. Hierbei verändert eine auf eine Membran aufgebrachte Meßgitterfolie ihren elektrischen Widerstand entsprechend ihrer druckbedingten Wölbung.

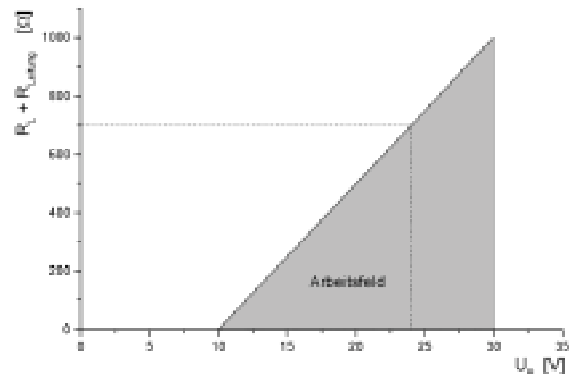
Als Grundlage für den kommenden Text dient das Datenblatt [453] zum verwendeten DMS-Druckmeßumformer. Des weiteren finden im folgenden einige Begriffe Anwendung, die im Zusammenhang mit elektrischen Druckmeßgeräten stehen und die durch DIN 16086 [455] definiert sind.

Der verwendete DMS-Druckmeßumformer ist für Differenzdruckmessungen gegen den atmosphärischen Druck von 0 bar bis 600 bar geeignet. Dieser Meßbereich wird durch ihn bei Raumtemperatur (25 °C) mit Hilfe eines Verstärkers und einer geeigneten Elektronik auf ein elektrisches Ausgangssignal zwischen 4 mA und 20 mA abgebildet, sofern der Bereich des „Arbeitsfeldes“ nicht verlassen wird. Durch letzteres ist der zulässige Bereich von Speisespannung und Bürdenwiderstand für den Druckmeßumformer festgelegt, so daß die Werte der Gerätespezifikation erfüllt werden. In Abbildung III.9 ist das Arbeitsfeld des verwendeten DMS-Druckaufnehmers dargestellt. Das Druckmeßgerät ist mit einer Spannung  $U_B$  [V] von mindestens 10 V (DC) und höchstens 30 V (DC) zu versorgen. In der beschriebenen Apparatur erfolgt eine Speisung mit 24 V Gleichstrom durch einen Transformator mit Gleichrichter im Schalt- und Anzeigenschrank (siehe Punkt III.3.3). Der erlaubte Bürdenwiderstand  $(R_L + R_{Leitung})[\Omega]$ , der sich additiv aus einem Lastwiderstand  $R_L[\Omega]$  und dem Widerstand der Zuleitungen  $R_{Leitung}[\Omega]$  zusammensetzt, errechnet sich nach folgendem Zusammenhang:

$$(R_L + R_{Leitung}) \leq \frac{U_B - 10V}{0,02 A} \quad \text{Gl. III.3}$$

Liegt eine geeignete Spannung an und hat der Bürdenwiderstand einen Wert, der Gleichung III.3 erfüllt, so kann der DMS-Druckmeßumformer durch seine interne Elektronik für Drücke zwischen 0 bar und 600 bar immer ein entsprechendes elektrisches Ausgangssignal zwischen 4 mA und 20 mA erzeugen. Wenn dieses Arbeitsfeld verlassen wird, dann werden keine korrekten Stromsignale mehr vom verwendeten Druckmeßumformer abgegeben. Bei der angelegten Speisespannung von 24 V darf der Bürdenwiderstand nach Gleichung III.3 maximal 700  $\Omega$  betragen (siehe gestrichelte Linien in Abb. III.9). Da dies erfüllt wird, sind die Bedingungen des Arbeitsfeldes eingehalten.

Abbildung III.9: Arbeitsfeld des verwendeten DMS-Druckmeßumformers  
 $(U_B [V]: \text{Speisespannung, } (R_L + R_{\text{Leitung}})[\Omega]:$   
 Bürdenwiderstand,  $R_L [\Omega]: \text{Lastwiderstand,}$   
 $R_{\text{Leitung}} [\Omega]: \text{Leitungswiderstand}).$



Der verwendete Druckmeßumformer ist für Temperaturen des Druckmediums in einem „Grenztemperaturbereich“ von  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebaut. Der „Grenztemperaturbereich“ ist der Temperaturbereich, in dem das elektrische Druckmeßgerät ohne bleibende Veränderungen seiner meßtechnischen Eigenschaften betrieben werden kann. Der Druckmeßumformer ist somit zur Druckmessung bei allen regulären Temperaturen, die innerhalb des zur Druckbehälterthermostatisierung verwendeten Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2) herrschen können, geeignet.

Unter dem „Nenntemperaturbereich“ eines elektrischen Druckmeßgeräts versteht man den Temperaturbereich, in dem es die Werte seiner Spezifikation einhält. Beim verwendeten DMS-Druckaufnehmer erstreckt sich dieser Bereich über Temperaturen von  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis hin zu  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Innerhalb dieses Intervalls kann der maximal mögliche Fehler der Druckmessung genau bestimmt werden.

Als „Referenztemperatur“ wird die Temperatur bezeichnet, die für ein elektrisches Druckmeßgerät zu Prüfzwecken vorgegeben ist. Sie dient auch zur Sicherstellung eines richtigen Vergleichs von Meßergebnissen. Beim verwendeten Druckmeßumformer ist sie auf die Temperatur  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  festgesetzt.

Unter der „Meßspanne“ eines Druckmeßgerätes versteht man die Differenz zwischen End- und Anfangswert seines Druckmeßbereiches. Beim verwendeten Druckmeßumformer ist sie 600 bar groß.

Die „Ausgangsspanne“ eines elektrischen Druckmeßgerätes ist die Differenz zwischen End- und Anfangswert seines Ausgangssignals. Sie beläuft sich beim benützten Druckmeßumformer bei der Referenztemperatur auf 16 mA. Statt des Begriffes „Ausgangsspanne“ verwendet man auch oft die Bezeichnung „Empfindlichkeit“ [452].

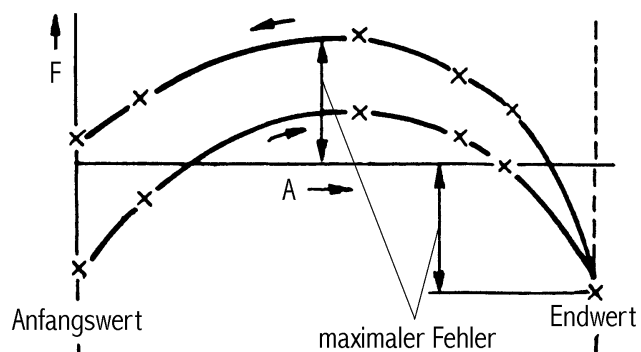
Die Grundform der Kennlinie eines linearen Meßumformers ist bestimmt durch eine Gerade, welche durch den Sollwert des Meßanfangs und den Sollwert des Meßendes hindurchgeht. Der verwendete Druckmeßumformer entspricht annähernd einem linearen Meßumformer. Der Sollwert des Stromstärke-Ausgangssignals an seinem Meßanfang beträgt 4 mA, der seines Meßendes 20 mA. Die maximale Abweichung des tatsächlichen Ausgangssignals des Druckmeßumformers von der idealen linearen Kennlinie ist gemäß VDI/VDE 2184 [454] bestimmt.

Nach dieser Norm wird die maximale Kennlinienabweichung folgendermaßen ermittelt: Nach einer genau definierten Vorbereitung des Meßumformers und bei einer bestimmten Referenztemperatur wird der Druck vom Anfangswert des Druckmeßbereiches an bis auf 100 % der Meßspanne ohne Überschießen erhöht und anschließend wieder auf den Meßanfang abgesenkt. Das Steigern und Erniedrigen des Drucks wird in kleinen Schritten vorgenommen. Mindestens fünf Messungen des Ausgangssignals müssen für beide Druckveränderungsrichtungen durchgeführt werden. Die Messungen beim Senken des Drucks werden bei den gleichen Drücken vorgenommen wie beim Drucksteigern. Für jeden Meßpunkt ist nach Erreichen des Beharrungszustandes der relative Gerätefehler  $F$  nach folgender Formel zu bestimmen:

$$F = \frac{A_i - A_s}{\Delta A} \quad \text{Gl. III.4}$$

Hierin entspricht  $A_i$  dem Ist-Ausgangswert,  $A_s$  dem Soll-Ausgangswert und  $\Delta A$  der Ausgangsspanne. Bei der Fehlerbestimmungsmethode mit Toleranzbandeinstellung ist das Druckmeßgerät so abgeglichen, daß sein größter relativer Gerätefehler mit seinem absoluten Betrag in positiver und negativer Richtung gleich groß ist. Der ermittelte größte relative Gerätefehler entspricht der maximalen Kennlinienabweichung. Zur Veranschaulichung dient Abbildung III.10.

Abbildung III.10: Ermittlung der maximalen Kennlinienabweichung eines Meßumformers nach der Methode der Toleranzbandeinstellung gemäß VDI/VDE 2184 [454]



Für den verwendeten Druckmeßumformer ist die maximale Kennlinienabweichung bei der Referenztemperatur 25 °C zu 0,7 % der Ausgangsspanne des von ihm erzeugten elektrischen Signals ermittelt. Dies entspricht einem Fehler in der abgegebenen Stromstärke von maximal  $\pm 0,112$  mA. Der auf der maximalen Kennlinienabweichung beruhende größte Fehler der Druckmessung bei der Referenztemperatur 25 °C sei als  $\Delta p_{KA}^{25}$  bezeichnet. Über die gesamte Meßspanne von 600 bar ist er als konstant zu betrachten. Er muß aufgrund der Charakteristik des elektrischen Ausgangssignals angenommen werden zu:

$$\Delta p_{KA}^{25} = \pm 4,2 \text{ bar} \quad \text{Gl. III.5}$$

Die „Hysterese“ eines elektrischen Druckmeßgerätes ist die bei gleichem Druck auftretende größte Differenz der elektrischen Ausgangssignale zwischen Messungen in Richtung steigenden Druckes und daran anschließenden Messungen in Richtung sinkenden Druckes. Sie begründet sich durch elastische Nachwirkungen und konstruktiv bedingte Einflüsse, wie zum Beispiel Reibung und toter Gang. Nach VDI/VDE 2184 [454] wird sie aus den Daten ermittelt, die sich bei der Bestimmung der maximalen Kennlinienabweichung ergeben. Sie entspricht dem größten Betrag, der sich aus der Differenz der Ausgangssignale im Aufwärts- und Abwärtsgang errechnet. Beim verwendeten Druckmeßumformer ist die Hysterese maximal 0,1 % der Ausgangsspanne groß, was einem Unterschied des elektrischen Ausgangssignals zwischen Aufwärts- und Abwärtsgang um höchstens 0,016 mA entspricht. Dies kommt einem größten Fehler in der Druckmessung von  $\pm 0,6$  bar gleich. Aufgrund der Bestimmungsweise

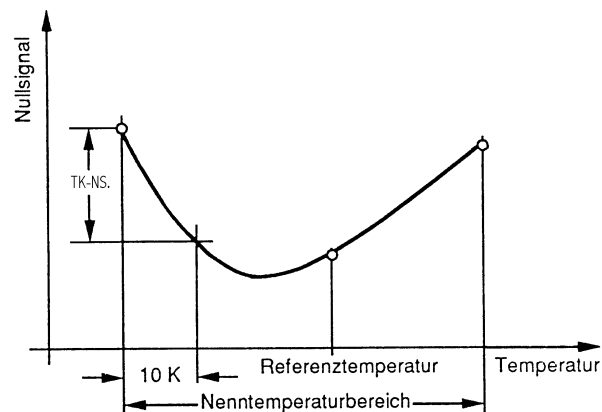
der maximalen Kennlinienabweichung des Druckmeßumformers ist der auf seinem Hystereseverhalten beruhende Druckmeßfehler bereits in  $\Delta p_{KA}^{25}$  enthalten.

Das „Nullsignal“ eines elektrischen Druckmeßgerätes ist sein Ausgangssignal am Meßbereichsanfang. Bei der Temperatur 25 °C beträgt es beim verwendeten DMS-Druckaufnehmer 4 mA. Bei anderen Temperaturen als der Referenztemperatur kommt es in der Regel zu Abweichungen des Nullsignals von seinem Sollwert. Als Maß zur Abschätzung der größtmöglichen Abweichung im Nenntemperaturbereich dient der „größte Temperaturkoeffizient des Nullsignals“. Er entspricht der größten Änderung des Nullsignals im Nenntemperaturbereich bezogen auf eine Temperaturspanne von 10 K. Zur Veranschaulichung dient Abbildung III.11. Es ist dort dargestellt, wie der größte Temperaturkoeffizient des Nullsignals eines elektrischen Druckmeßgerätes prinzipiell ermittelt wird. Die Bestimmung erfolgt anhand der Kurve der Veränderung des Nullsignals in Abhängigkeit von der Temperatur im Nenntemperaturbereich. Für den verwendeten Druckmeßumformer wird ein größter Temperaturkoeffizient des Nullsignals von 0,36 % der Ausgangsspanne des erzeugten elektrischen Signals angegeben. Dies entspricht einer Abweichung des Nullsignals um bis zu 0,0576 mA von seinem Sollwert 4 mA, wenn die Temperatur sich um 10 °C von der Referenztemperatur unterscheidet. Für die Druckmessung bedeutet das einen Fehler von maximal 2,16 bar. Der durch die Abweichung des Nullsignals von seinem Sollwert bei anderen Temperaturen als der Referenztemperatur bedingte größte Fehler in der Druckmessung sei als  $\Delta p_{NS}(\Theta)$  bezeichnet. Er gilt über die gesamte Meßspanne von 600 bar und errechnet sich in Abhängigkeit von der Temperatur  $\Theta$  auf folgende Weise:

$$\Delta p_{NS}(\Theta) = \pm 2,16 \cdot \left( \frac{|\Theta - 25^\circ\text{C}|}{10^\circ\text{C}} \right) \text{bar} \quad \text{Gl. III.6}$$

Die durch Gleichung III.6 gegebene Beziehung gilt nur bei Temperaturen innerhalb des Nenntemperaturbereiches (20 °C bis 50 °C). Bei höheren oder tieferen Temperaturen kann der durch die temperaturbedingte Veränderung des Nullsignals entstehende maximale Druckfehler nicht errechnet werden.

Abbildung III.11: Bestimmung des größten Temperaturkoeffizienten des Nullsignals (im Bild: TK-NS.) an der Kurve zur Änderung des Nullsignals mit der Temperatur im Nenntemperaturbereich (vergleiche [455])



Wie das Nullsignal ist auch die Ausgangsspanne des Druckmeßumformers bei anderen Temperaturen als der Referenztemperatur von Abweichungen von ihrem Sollwert betroffen. Als Maß zur Abschätzung der größtmöglichen Abweichung im Nenntemperaturbereich dient der „größte Temperaturkoeffizient der Ausgangsspanne“. Die Bestimmung dieser Größe erfolgt ähnlich wie die des größten Temperaturkoeffizienten des Nullsignals (siehe Abb. III.11). Man ermittelt sie aus den Werten der Ausgangsspanne bei den Temperaturen innerhalb des Nenntemperaturbereiches. Die größte Änderung der Empfindlichkeit innerhalb eines Temperaturintervalls der Breite 10 K entspricht dem größten Temperaturkoeffizienten der Ausgangsspanne. Für den verwendeten Druckmeßumformer wird diese Größe ebenfalls zu 0,36 % der Aus-

gangsspanne angegeben. Bei einer Temperaturabweichung von 10 °C von der Referenztemperatur kann die Ausgangsspanne damit um bis zu 0,0576 mA von ihrem Sollwert 16 mA abweichen. Für die Druckmessung bedeutet das einen weiteren Fehler von maximal 2,16 bar. Der durch die Abweichung der Ausgangsspanne von ihrem Sollwert bei anderen Temperaturen als der Referenztemperatur bedingte größte Fehler in der Druckmessung sei als  $\Delta p_{AS}(\Theta)$  bezeichnet. Er gilt über die gesamte Meßspanne von 600 bar und errechnet sich in Abhängigkeit von der Temperatur  $\Theta$  auf folgende Weise:

$$\Delta p_{AS}(\Theta) = \pm 2,16 \cdot \left( \frac{|\Theta - 25^\circ\text{C}|}{10^\circ\text{C}} \right) \text{bar} \quad \text{Gl. III.7}$$

Die durch Gleichung III.7 gegebene Beziehung gilt ebenfalls nur bei Temperaturen innerhalb des Nenntemperaturbereiches (20 °C bis 50 °C). Bei Temperaturen außerhalb dieses Bereichs kann der durch die temperaturbedingte Veränderung der Ausgangsspanne entstehende maximale Druckfehler nicht errechnet werden.

Der Größtfehler in der Druckmessung, der durch den DMS-Druckmeßumformer ED 517 bei der Temperatur  $\Theta$  im Nenntemperaturbereich verursacht wird, sei als  $\Delta p_{ED517}(\Theta)$  bezeichnet. Er setzt sich additiv aus den maximalen Druckmeßfehlern zusammen, die sich durch die Kennlinienabweichung und die temperaturbedingten Veränderungen des Nullsignals und der Ausgangsspanne ergeben:

$$\Delta p_{ED517}(\Theta) = \Delta p_{KA}^{25} + \Delta p_{NS}(\Theta) + \Delta p_{AS}(\Theta) \quad \text{Gl. III.8}$$

Unter Verwendung der Gleichungen III.5 bis III.7 ergibt sich für den maximalen Druckmeßfehler des benützten DMS-Druckaufnehmers im Nenntemperaturbereich:

$$\Delta p_{ED517}(\Theta) = \pm \left( 4,2 + 4,32 \cdot \left( \frac{|\Theta - 25^\circ\text{C}|}{10^\circ\text{C}} \right) \right) \text{bar} \quad \text{Gl. III.9}$$

Der höchstens mögliche Druckmeßfehler  $\Delta p_{ED517}(\Theta)$ , der über die gesamte Meßspanne von 600 bar gilt, ist bei der Referenztemperatur 25 °C mit  $\pm 4,2$  bar minimal und erreicht mit  $\pm 15,0$  bar bei 50 °C innerhalb des Nenntemperaturbereiches sein Maximum.

Für den elektrischen Anschluß des verwendeten DMS-Druckmeßumformers wird ein Gerätestecker (Bauform A; 3 Kontakte + Schutzkontakt) nach DIN 43650<sup>24</sup> [456] benützt. Mit Hilfe eines solchen Steckers und eines geeigneten Kabels ist das elektrische Druckmeßgerät an einem Digitalanzeigegerät des Schalt- und Anzeigenschrankes (siehe Punkt III.3.3) angeschlossen. In einer Serienschaltung wird der Druckmeßumformer durch einen Transformator mit Gleichrichter mit einer 24 V-Gleichspannung gespeist. Die Abbildungen VII.54, VII.56 und VII.57 zeigen die Schaltpläne, die im Zusammenhang mit dem Druckmeßumformer von Bedeutung sind. In diesen Plänen, die zum Schalt- und Anzeigenschrank und zum Luftthermostaten gehören, trägt der unter diesem Punkt beschriebene Druckmeßumformer die Kennung G5. Man beachte die Bezeichnungsübersicht auf Seite 519.

Der Fehler der Druckmessung durch den DMS-Druckaufnehmer wird durch den Anzeigefehler des verwendeten Digitalanzeigegerätes noch einmal vergrößert. Wie groß der maximale Fehler des dort angezeigten Drucks, der auch ins Computerprogramm eingelesen wird, letztendlich ist, wird unter Punkt III.3.3 dargestellt.

<sup>24</sup> Mittlerweile ersetzt durch DIN EN 175301-803 [457].

Eine Möglichkeit zur Feinjustierung des Nullsignals bietet ein Potentiometer, das in den DMS-Druckaufnehmer integriert ist und mit Hilfe eines kleinen Schraubenziehers eingestellt werden kann. Die zum Justieren vorgesehene Schraube wird durch eine davor angebrachte Kunststoffschraube geschützt. Letztere muß zuerst ausgeschraubt werden, bevor eine Einstellung des Potentiometers erfolgen kann. Für eine Feinjustierung ist unter normalem Atmosphärendruck und bei einer Temperatur von 25 °C die Einstellschraube in eine Stellung zu bringen, die auf dem Digitalanzeigergerät die Anzeige eines Überdrucks von 0,0 bar bewirkt. In der Regel ist eine solche Feinjustierung aber nicht von großer Beständigkeit. Gründe hierfür sind die große relative Meßungenauigkeit bei geringem Druck und das Hystereseverhalten des Druckmeßumformers. Möchte man die oft verfälschte Druckanzeige bei Atmosphärendruck nicht hinnehmen, so ist ein häufiges und zeitaufwendiges Nachjustieren erforderlich. Da in der Druckapparatur für gewöhnlich bei wesentlich höheren Drücken experimentiert wird und der relative Druckfehler mit steigendem Druck immer geringer wird, ist es nicht sinnvoll, auf eine stimmige Anzeige bei einem kleinen Überdruck besonderen Wert zu legen. Trotzdem sei auf die Möglichkeit der Feinjustierung der Anzeige bei Atmosphärendruck hingewiesen.

Der benützte Druckmeßumformer, der für einen Nominaldruck von 600 bar ausgelegt ist, darf – unabhängig von der Verwendung in der beschriebenen Druckapparatur betrachtet – bis zu einem Maximaldruck von 900 bar belastet werden. Sein Berstdruck liegt bei 1400 bar. Zu seinem Druckanschluß ist er mit einem Anschlußzapfen der Form B mit Sechskant und der Bezeichnung DIN 16288 - B 6kt - G  $\frac{1}{2}$  nach DIN 16288<sup>25</sup> [458] versehen. Er trägt ein G  $\frac{1}{2}$ -Rohrgewinde für nicht im Gewinde dichtende Verbindungen nach DIN ISO 228-1 [460]. Der Anschluß des Druckmeßumformers an ein 1/4"-Hochdruckrohr gelingt mit Hilfe eines Anschlußstückes für Manometer der Firma Sitec (Art.-Nr.: 720.3433). Dieser Adapter trägt auf einer Seite eine Anschlußbohrung für eine 1/4"-Hochdruckrohrverschraubung (siehe Punkt III.3.1.9.1) und auf der anderen Seite eine zur Aufnahme des Anschlußzapfens geeignete Bohrung. Letztere ist mit einem Rp  $\frac{1}{2}$ -Whitworth-Rohrgewinde nach DIN 2999-1 [461] versehen. Dieses zylindrische Innengewinde stimmt mit einem G  $\frac{1}{2}$ -Innengewinde nach DIN ISO 228-1 [460] überein. Die Abdichtung der Rohrgewindeverbindung erfolgt mit Hilfe eines Dichtungs. Geeignet sind Flachdichtringe nach DIN EN 837-3<sup>26</sup> [459]. Diese Dichtringe bestehen aus Materialien wie zum Beispiel Kupfer oder Aluminium. Verwendet wird ein Kupfer-Flachdichtring, der mit einem galvanisch aufgetragenen Cadmiumüberzug versehen ist. Letzterer schützt einerseits vor Korrosion, und andererseits ist er wegen seiner Weichheit dem Dichtvermögen zuträglich. Das verwendete Adapterstück ist für Drücke bis 2500 bar geeignet.

Im gegenwärtigen Versuchsaufbau ist der unter diesem Punkt beschriebene Druckmeßumformer (DU2 gemäß Tab. III.1) an einer Halterung (8 in Abb. III.5) auf der rechten Seite des Montagegestells (siehe Punkt III.3.1.1.3.1) befestigt.

### III.3.1.1.3 Berstsicherung als Druckentlastungseinrichtung

Ohne eine entsprechende Sicherungsmaßnahme kann es nicht ganz ausgeschlossen werden, daß der Druck im Autoklavendruckbereich unter bestimmten Umständen auch Werte über dem höchstzulässigen Druck annimmt. Dessen Größe wird dabei durch das am wenigsten druckstabile Element im Autoklavendruckbereich bestimmt. Verschiedene Gründe sind dafür denkbar, daß es zu solchen Drucküberschreitungen kommt:

Durch eine Störung im Ablauf des Computerprogrammes oder durch eine Fehlfunktion des Mikrocontrollers (MC gemäß Tab. III.1) könnte es bei Unaufmerksamkeit des Experi-

<sup>25</sup> Mittlerweile ersetzt durch DIN EN 837-1 [451] und DIN EN 837-3 [459].

<sup>26</sup> Zusammen mit DIN EN 837-1 [451] Ersatz für DIN 16258 [462].



mentators dazu kommen, daß die Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) bei geöffnetem Hauptventil ungehindert bis zu ihrem maximalen Druckaufbauvermögen von 690 bar Kohlendioxid in den Autoklaven pumpt.

Eine andere Möglichkeit ist, daß die zum Injizieren dienende HPLC-Pumpe (P2 gemäß Tab. III.1) im Zudosiermodus (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) durch eine Fehlbedienung und/oder mangels Kontrolle durch den Experimentator zu viel Kohlendioxid in den Druckbehälter hineinfördert. Die Funktion der HPLC-Pumpe kann mit den derzeit gegebenen Mitteln und Einrichtungen der Apparatur nicht durch das Computerprogramm beeinflusst werden, so daß eine automatische Abschaltung nicht erfolgen kann. Die HPLC-Pumpe ist in der Lage, auf ihrer Auslaßseite Drücke bis zu 600 bar zu erzeugen.

Auch durch Temperatureffekte könnte es zu überhöhten Drücken im Autoklaven kommen. Liegt im Druckbehälter bei einer bestimmten Temperatur ein Druck vor, der sich noch im zulässigen Bereich befindet, so kann er durch Temperatursteigerung auf Werte oberhalb des höchstzulässigen Drucks angehoben werden. Gefährlich ist es zum Beispiel, wenn ein Experimentator bei einer Temperatur deutlich unterhalb der Raumtemperatur einen hohen Druck im Autoklaven vorlegt und anschließend, ohne Gas abgelassen zu haben, die kühlende Thermostatisierung abstellt.

Aus Gründen der Sicherheit und um Sachschäden zu vermeiden, ist es notwendig, Vorsorge zu treffen, daß sich nicht allzu hohe Drücke im Autoklaven einstellen können. Nach TRB 403 [447] sollen Druckbehälter oder Druckräume, in denen ein höherer Überdruck als der zulässige Betriebsüberdruck entstehen kann, mit einer für den Betriebszweck geeigneten Sicherheitseinrichtung ausgerüstet sein, die ein Überschreiten des höchstzulässigen Betriebsdruckes um mehr als 10 % selbsttätig verhindert. Als Druckentlastungseinrichtungen können unter anderem Sicherheitsventile nach AD-Merkblatt A2 [463] oder Berstsicherungen nach AD-Merkblatt A1 [464] dienen.

Berstsicherungen sind im Falle des in dieser Arbeit beschriebenen Druckbehälters vorzuziehen: Zum einen erfüllen sie nämlich im Gegensatz zu Sicherheitsventilen hohe Anforderungen an die Druckdichtigkeit. Letztere spielt für die Aufnahme von absorptionsspektrophotometrischen Spektren und Kinetiken eine wichtige Rolle. An Undichtigkeitsstellen kommt es nämlich neben entweichendem Gas immer auch zum Verlust der zu detektierenden chemischen Substanzen. Die Konzentrationseinbußen würden zur Verfälschung der aus Spektren ermittelten Extinktionskoeffizienten und aus Kinetiken ermittelten Geschwindigkeitskonstanten führen. Zum anderen wäre eine zuverlässige Funktionstüchtigkeit von Sicherheitsventilen in Frage gestellt, da es durch das Einsetzen der zur Bildung von mizellären Lösungen notwendigen Tenside zu Ablagerungen und Verklebungen kommen kann. Des weiteren sind nach AD-Merkblatt A1 [464] Berstsicherungen ganz besonders gut zur Absicherung von möglicherweise schnellen Druckanstiegen geeignet. Zu solchen kann es in der beschriebenen Apparatur durch die in Verwendung stehenden Pumpen kommen. Zur Absicherung gegen eine Überschreitung des höchstzulässigen Betriebsdruckes im Autoklavendruckbereich wird demnach eine Berstsicherung (BS1 gemäß Tab. III.1) benutzt.

Als Einspannvorrichtung für die verwendete Berstscheibe dient ein Berstscheibenhalter der Firma Sitec (Art.-Nr.: 720.5032-2). Er ist auf der dem Druck zugewandten Seite mit einem M16 x 1,5-Gewinde in einen Fittingkörper mit T-Form eingeschraubt und steht über eine Rohrverbindung mit Anschluß an den Autoklavendeckel in direktem Kontakt zum Druckbehälter. Wie durch TRB 403 [447] vorgeschrieben, ist die Berstsicherung nicht vom Autoklaven absperrbar. Sie ist zur Aufnahme flacher und konischer Berstscheiben geeignet. Beim Bersten wird ein Entlastungsquerschnitt mit einem Durchmesser von 6,35 mm freigegeben. An das dem Atmosphärendruck zugewandten Ende der Einspannvorrichtung ist ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 7 mm angebracht, das nach einigen Zentimetern Länge im

90°-Winkel nach unten gebogen ist. Es handelt sich hier um ein Normaldruckrohr, das einerseits zur Schalldämpfung dient und andererseits zur Abbremsung von eventuell bei der Zerstörung einer Berstscheibe entstandenen Bruchstücken. Eine Gefährdung durch solche Teile und das austretende Kohlendioxid wird durch dieses Rohr weitestgehend vermieden. Der Massenstrom, der durch die Berstsicherungsvorrichtung abgeführt werden kann, ist aufgrund des großen Entlastungsquerschnittes groß genug, um auch bei schnellen Druckanstiegen eine ausreichende Druckreduzierung zu gewährleisten. Die Berstsicherung des Druckbehälters ist an einer Halterung (7 in Abb. III.5) des Montagegestells für die Druckapparatur angebracht.

Der Ansprechdruck von Berstscheiben liegt in einem Toleranzfeld, dessen maximaler und minimaler Grenzwert vom Hersteller angegeben wird. Nach AD-Merkblatt A1 [464] soll der maximale Ansprechdruck so gewählt werden, daß der zulässige Betriebsüberdruck des abzusichernden Druckraumes um nicht mehr als 10 % überschritten wird. Der Betriebsüberdruck im Druckbehälter darf bis zum Nominalwert aufgebaut werden. Im Hinblick auf die Einsatzdauer der verwendeten Berstscheiben soll der „maximale Arbeitsdruck“ jedoch um einen ausreichenden Betrag unterhalb des minimalen Ansprechdrucks der Berstscheiben liegen. Nach DIN 3320-1 [465] wird unter dem „maximalen Arbeitsdruck“ der Überdruck verstanden, der unter normalen Betriebsbedingungen in einem abzusichernden System herrscht.

Wird die Druckapparatur in einem Versuchsaufbau betrieben, in dem das mittels Elektromotor betätigte Injektionsventil (siehe Punkt III.3.1.6.1) nicht benützt wird, so beträgt der höchstzulässige Betriebsüberdruck für den Autoklavendruckbereich 500 bar, bedingt durch den Nenndruck des Druckbehälters selbst. Eine Zusammenstellung der maximalen Betriebsdrücke für die Geräte und Bauteile des Autoklavendruckbereichs zeigt Tabelle III.5.

Gerät / Bauteil	$p_{\max}$ [bar]
Druckbehälter mit Funktionselementen	500
Analogmanometer (AM2)	600
Druckmeßumformer (DU2)	900
Adapter am Druckmeßumformer	2500
elektrisch betriebenes Injektionsventil (EI)	(345) 483 [466]
HPLC-Pumpe M305 (Firma Gilson) (P2)	600
Dreiwege-Kugelhähne (EK1, EK2)	690
pneumatisch betätigtes Absperrventil (PV)	1000
Ablaßventil (AV3)	1000
Fittingkörper (T-Stücke; Winkelstücke)	4000
1/4"-Hochdruckrohre	4400
1/8"-Rohre	750
Kapillaren	600
Swagelok-Verbinderstücke	(kleinerer Maximaldruck der angeschlossenen Rohre oder Kapillaren)

Tabelle III.5: Zusammenstellung der maximalen Betriebsdrücke  $p_{\max}$  der Geräte und Bauteile des Autoklavendruckbereichs (mit Kurzbezeichnungen nach Tab. III.1).

Zur Absicherung gegen eine zu hohe Überschreitung dieses Drucks sind zum Beispiel konische Berstscheiben vom Typ B10r500-04 von der Firma Berstscheiben Schlesinger GmbH

(Schalksmühle) mit einem Berstdruck von 500 bar bei einer Temperatur von 20 °C und einer 10 %igen Ansprechtoleranz geeignet. Der maximale Ansprechdruck liegt bei diesen Berstscheiben bei 550 bar, der minimale bei 450 bar. Unter Berücksichtigung der Regel- und Detektionsungenauigkeit des Drucks, die zusammen bis zu etwa 20 bar ausmacht (siehe die Punkte III.3.3 und III.3.8.1.1.4), sei ein maximaler Arbeitsdruck von 430 bar empfohlen.

Bei Einbeziehung des elektrisch betriebenen Injektionsventils (EI gemäß Tab. III.1) in den Versuchsaufbau (siehe Punkt III.3.1.6.1) ist der zulässige Betriebsüberdruck für den Autoklavendruckbereich niedriger anzusetzen. Es ist laut Katalog für einen Nenndruck von 345 bar ausgelegt, was dem höchsten Standard für solche Ventile entspricht. Würde man eine Berstsicherung für den Autoklavendruckbereich nach diesem Druck ausrichten, so müßte zum Beispiel eine Berstscheibe mit einem Ansprechdruck von 300 bar verwendet werden. Bei einer 10 %igen Ansprechtoleranz würde diese Drücke von mindestens 270 bar und maximal 330 bar zulassen. Um die Einsatzdauer der Berstscheibe in einem vernünftigen Rahmen zu halten, sollte bei Experimenten aufgrund der Regel- und Detektionsungenauigkeit auch hier ein Sicherheitsabstand zum minimalen Ansprechdruck eingehalten werden. Der maximale Arbeitsdruck wäre zu 250 bar zu empfehlen.

Für die Untersuchung von mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in überkritischem Kohlendioxid ist diese Druckgrenze sehr niedrig. Je nach verwendetem Tensid und Mischungsverhältnis fangen Mikroemulsionen in überkritischem Kohlendioxid bei einem Druck von 250 bar oft gerade erst an, sich zu bilden. Das experimentell interessante Gebiet liegt bei höheren Drücken.

Die Angabe von 345 bar als Nenndruck für das elektrisch betriebene Injektionsventil ist vom Hersteller so gewählt, weil er nur bis zu diesem Druck für Dichtigkeit garantiert. Die Verschraubungen der Kapillaren am Injektionsventil, die unter dem selben Druck wie der Autoklav stehen, sind nach schriftlicher Zusage durch die Firma Abimed [466] für Drücke bis 483 bar (7000 psi) ausgelegt (siehe Tabelle III.5). Oberhalb eines Drucks von 345 bar entwickeln sich Undichtigkeiten zuerst zwischen den verschiedenen Ausgängen des Injektionsventils und nicht an den Kapillaranschlüssen. Durch Ventile (AV5 und AV6 gemäß Tab. III.1) an den Kapillaren, die im Kontakt zum Atmosphärendruck stehen, kann ein Druckabfall im Autoklavendruckbereich verhindert werden.

Nimmt man Undichtigkeiten zwischen den verschiedenen Anschlüssen des Injektionsventils in Kauf, so kann eine Berstsicherung hier so ausgelegt werden, daß unter Berücksichtigung ihrer Ansprechtoleranz ein Betriebsüberdruck bis zu höchstens 531 bar (110 % von 483 bar) möglich ist. Verwendet werden können hierfür zum Beispiel konische Berstscheiben der Firma Berstscheiben Schlesinger GmbH vom Typ B10r450-04 mit einem Berstdruck von 450 bar bei einer Temperatur von 20 °C und einer 10 %igen Ansprechtoleranz. Diese Berstscheiben sind durch einen maximalen Ansprechdruck von 495 bar charakterisiert. Bei 405 bar liegt ihr minimaler Berstdruck. Es können auch Berstscheiben Verwendung finden, die noch zu einem etwas höheren Ansprechdruck hin dimensioniert sind. Der maximale Arbeitsdruck sei wegen der Regel- und Meßungenauigkeit des Drucks wieder mit einem Wert empfohlen, der um 20 bar unterhalb des minimalen Ansprechdrucks der Berstscheibe liegt. Bei Verwendung der zuletzt genannten Berstscheiben sei er zu 385 bar empfohlen. Bis zu diesem Druck wurden am benützten Gerät bislang keinerlei Undichtigkeiten festgestellt.

Das Ausreizen der äußersten Beanspruchung von Geräten des Autoklavendruckbereichs ist innerhalb des Luftthermostaten, der zur Thermostatisierung des Druckbehälters und seiner angeschlossenen Peripheriegeräte gehört, nach Ansicht des Erbauers vertretbar. Gelegentlich wurde davon Gebrauch gemacht. Der Thermostatschrank bietet aufgrund seiner Bauweise einen Sicherheitsschutz auf hohem Niveau für den Experimentator (siehe Punkt III.3.2). Seine Bauart kann innerhalb eines vernünftigen Rahmens auch den Einsatz von leicht überhöht di-

mensionierten Berstscheiben rechtfertigen. Jeder Experimentator muß jedoch selbst entscheiden, ob er sich auf den Schutz des Thermostatschrankes verlassen will. Er muß sich bewußt sein, daß er nicht nur für sich, sondern auch für andere eine erhöhte Verantwortung übernimmt. Wer ganz sicher gehen will, der muß die bestehenden Regeln zur Auswahl von Berstscheiben streng beachten. Dadurch kann das Gewinnen wissenschaftlicher Erkenntnisse jedoch eingeschränkt, sehr erschwert oder unmöglich gemacht werden. Berstversuche innerhalb des Thermostatschrankes zur Überprüfung seiner Schutzfunktion wurden keine gemacht. Es ist zu vermuten, daß mit Druck überbelastete Geräte in der Regel zunächst eine stärkere Undichtigkeit entwickeln. Ganz ausgeschlossen werden kann ein wesentlich gefährlicheres Bersten jedoch nicht. Der Luftthermostat ist ständig geschlossen zu halten, wenn die Apparatur unter Druck steht, damit er Schutz bieten kann. Es wurde deswegen Wert darauf gelegt, daß alle für eine Versuchsdurchführung notwendigen Geräte (Ventile, Kugelhähne, Umwälzpumpe), die sich im Schrankinneren befinden, von außen betätigt werden können. Auch das Befüllen von Probeschleifen und -rohren ist von außen her möglich, ohne daß der Thermostatschrank geöffnet werden muß. Unbefugten Personen sollte der Zutritt zum Labor generell verweigert werden, wenn die Apparatur mit Druck beaufschlagt ist.

Der zur Thermostatisierung des Druckbehälters und seiner benachbarten Peripheriegeräte dienende Luftthermostatschrank ist für Temperaturen in relativer Nähe zur Raumtemperatur gebaut. Der Einfluß dieser Temperaturen auf den Ansprechdruck von Berstscheiben des genannten Typs ist minimal und kann vernachlässigt werden. Von der Tendenz her bewirkt eine Steigerung der Temperatur eine Verminderung des Ansprechdrucks.

Nach AD-Merkblatt A1 [464] ist die Einspannvorrichtung einer Berstsicherung mit einem Typenschild zur eingesetzten Berstscheibe zu versehen. Konische Berstscheiben sind so in ihre Halterung einzubauen, daß die auf der Innenseite der Scheibe befindliche Kennzeichnung zum Atmosphärendruck hin zeigt.

### III.3.1.2 Gasflasche

Als Gasquelle für die aufgebaute Druckapparatur dient eine Kohlendioxidflasche mit 50 L Fassungsvermögen, wie sie von der Firma Linde AG (Nürnberg) bezogen werden kann. Für eine Gasflasche dieser Größe wurde eine geeignete Halterungsvorrichtung an der Laborwand angebracht. Die in Verwendung stehende Flasche (GF gemäß Tab. III.1) hat mit einem Absperrventil (AV1 gemäß Tab. III.1) und einem Steigrohr (andere Bezeichnungen: Tauchrohr, Heber) zur Entnahme von flüssigem Kohlendioxid ausgerüstet zu sein.

Das Gas der Flasche muß mittels eines geeigneten Adapters abgenommen werden. Für die Apparaturaufbauten 2 und 3 (siehe Punkt III.1) steht ein Adaptionstück der Firma Linde AG zur Verfügung, das zum Anschrauben an die Gasflasche mit einer Überwurfmutter mit einem W 21,80 x 1/14-Gewinde versehen ist. Auf der anderen Seite trägt es einen weiblichen 1/4"-Swagelok-Rohrverschraubungsanschluß. Das Zuführen des Kohlendioxids zum Einlaß des Pumpenkopfes der Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) erfolgt mit Hilfe eines flexiblen Thermoplastik-Schlauches der Firma Swagelok (Hudson, Ohio, USA; Vertrieb von Swagelok-Produkten in Bayern durch: B.E.S.T. Ventil + Fitting AG (Neufahrn / Freising)), der an beiden Enden mit 1/4"-Swagelok-Rohrstutzen versehen ist. Er ist für Drücke bis zu 190 bar in einem Temperaturbereich von -40 °C bis 93 °C geeignet. Seine Artikelnummer lautet: SS-7R4TA4TA4-78,7. Der Anschluß des Thermoplastik-Schlauches an den Einlaß des Pumpenkopfes mit 1/4"-NPT-Innengewinde gelingt mit Hilfe eines geeigneten männlichen Ellbogenstückes der Firma Swagelok (Art.-Nr.: SS-400-2-4).

Für den Apparaturaufbau 1 (siehe Punkt III.1) ist ein anderer Adapter zum Abnehmen von Kohlendioxid aus der Gasflasche besser geeignet. Er wurde ebenfalls über die Firma Linde AG bezogen und verfügt zum Anschrauben an die Flasche über die gleiche Überwurfmutter.

ter wie oben beschrieben. Auf der anderen Seite trägt er einen 1/4"-Swagelok-Rohrstutzen. Dieser ermöglicht die Anbringung einer T-Verschraubung (Firma Swagelok; Art.-Nr.: SS-400-3) mit drei 1/4"-Rohrverschraubungsanschlüssen, welche als Verzweigung dient. Der Verschraubung mit dem Gasflaschenadapter gegenüberliegend ist der oben beschriebene Thermoplastik-Schlauch angeschlossen. Eine an den dritten Auslaß des T-Stückes angebrachte Reduzierschraubung (Firma Swagelok; Art.-Nr.: SS-200-R-4) ermöglicht den Anschluß eines 1/8"-Rohres, das Kohlendioxid zur HPLC-Pumpe (P2 gemäß Tab. III.1) führt.

### III.3.1.3 Kolbenmembrandosierpumpe

Zum Druckaufbau im Autoklaven- und Vordruckbereich und zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Solldrucks im Druckbehälter wird eine Dosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) der Firma Dosapro Milton Roy (Pont-Saint-Pierre, Frankreich) mit der Bezeichnung Milroyal<sup>®</sup> D vom Typ MD.140.S(F).4.M.690/J eingesetzt. Bezogen wurde die Pumpe über die Vertreiberfirma MPT GmbH (Rodgau).

In ihrem Kolbenmembrandosierkopf wird eine metallene Scheibenmembran verwendet. Alle notwendigen Abdichtungen erfolgen dort außerdem nach dem metallischen Dichtprinzip. Die Pumpe ist deshalb für hohe Drücke und für das Pumpen von durch Kunststoffmaterialien diffundierenden Medien, wie zum Beispiel Kohlendioxid, besonders gut geeignet. Sie ist für das Erzeugen von Betriebsdrücken bis zu 600 bar gebaut. Zu ihrem Selbstschutz ist die Pumpe mit einem Sicherheitsventil ausgestattet, das verhindert, daß höhere Drücke als 690 bar aufgebaut werden können. In vertikaler Ausrichtung besitzt der Pumpenkopf zwei gegenüberliegende Anschlüsse mit 1/4"-NPT-Innengewinde, die Ein- und Auslaß für das zu fördernde Medium darstellen. Der untere Anschluß dient als Einlaß und darf höchstens mit einem Druck von 70 bar belastet werden, weil die Pumpe sonst nicht mehr störungsfrei arbeiten kann. Der Druck der Kohlendioxidflasche bereitet unter normalen Temperaturbedingungen keine Probleme.

Der Dosierkopf der Pumpe ist in einer Bauweise ausgeführt, die eine Kühlung ermöglicht. Er kann durch zwei 1/8"-NPT-Anschlußverschraubungen in einen Kühlflüssigkeitskreislauf eingebunden werden. Der Dosierkopf wird durch einen Kältethermostaten vom Typ F2-K der Firma Haake (Karlsruhe) mit einer geeigneten Kühlmischung (Wasser : Ethanol  $\approx 1 : 1$ ) durchspült. Der Kryostat kann zur Erzeugung von Arbeitstemperaturen innerhalb eines Bereichs von  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingesetzt werden. Es hat sich für das Pumpen des Kohlendioxids bewährt, die Kühlflüssigkeit auf eine Temperatur von  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu thermostatisieren. Mit dieser Temperatur ist das Kohlendioxid viskos genug, um gut gefördert zu werden, und am Pumpenkopf kommt es außen nicht zu Eisbildung. Sich bildendes Kondenswasser wird durch ein Gefäß aufgefangen, welches zu gegebener Zeit entleert wird.

Der Kolben im Dosierkopf hat einen Durchmesser von 4 mm. Mit einer Hubzahl von 140 Hpm kann die Pumpe bei einem Druck von 600 bar eine maximale Fördermenge von 2,05 L/h erzielen. Durch Drehen an einer Mikrometerschraube mit Prozentskala kann die Förderrate stufenlos zwischen 0 % und 100 % während des Betriebs und im Stillstand eingestellt werden. Die Regulierung erfolgt hierbei durch Veränderung der Kolbenhubhöhe nach dem Prinzip einer unterschiedlich stark geneigten rotierenden Antriebsplatte. Die Fördermenge kann derzeit nur manuell eingestellt werden. Durch die Anbringung eines von Computer aus steuerbaren Servomotors an der Mikrometerschraube ist eine automatische Regulierung der Förderrate realisierbar.

Angetrieben wird die Dosierpumpe durch einen Drehstrommotor vom Typ K21R 71 K 4 der Firma VEM motors GmbH – Elektromotorenwerk Thurm (Zwickau). Er kann eine Leistung von 0,25 kW aufbringen und maximal mit 1400 U/min laufen. Eine automatische Anpassung der Fördermenge der Pumpe könnte auch durch eine Regulierung der

Drehzahl des antreibenden Motors mit Hilfe eines Frequenzumrichters erfolgen. Bei Anwendung dieser Methode wird die Förderrate der Pumpe durch Beeinflussung des Pumpentaktes geregelt. Vor Überhitzung wird der Pumpenmotor in der aufgebauten Apparatur durch einen Schutzschalter im Schalt- und Anzeigenschrank geschützt. Er kann vom Mikrocontroller und über dessen Vermittlung vom Computer aus ein- und ausgeschaltet werden. Außerdem ist ein An- und Abstellen vom Schalt- und Anzeigenschrank aus möglich. Das geschriebene Computerprogramm kann durch Betätigen der Dosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) und des pneumatisch betriebenen Absperrventils (PV gemäß Tab. III.1) den Druck im Autoklaven auf einen bestimmten Solldruck regeln.

Um eine Druckregelung mit nicht allzu großen Abweichungen vom Sollwert zu erzielen, ist es wichtig, die Fördermenge der Pumpe an die Gegebenheiten anzupassen. Während beim Aufbauen von Druck eine große Förderrate erforderlich ist (vorzugsweise 100 %), ist zum Nachregeln des Drucks im Autoklaven eine kleine vorteilhafter (Beispiel: siehe Punkt III.3.8.1.1.4). Das Optimum muß der Experimentator mit seinem Geschick und seiner Erfahrung im gegebenen Apparaturaufbau per Hand einstellen. Die Realisierung einer computergesteuerten Automatik ist nach den oben aufgeführten Art und Weisen möglich.

Um die Dosierpumpe in geeigneter Weise plazieren zu können und damit die Vibrationen, die von ihr ausgehen, sich nicht in nachteiliger Weise auf die Optikapparatur (siehe Punkt III.3.6) auswirken können, wurde ein eigenes Tischchen für sie angefertigt. Oben ist es mit einer Preßspanplatte bedeckt, die durch ein Edelstahlblech vor Kondenswasser und Pumpenöl geschützt ist.

#### III.3.1.4 Pneumatisch betriebenes Absperrventil

Eine sehr wichtige Funktion übernimmt das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) in der Druckapparatur. Es trennt den Vordruckbereich und den Autoklavendruckbereich voneinander, die beide ein ungefähr gleich großes Volumen von etwas mehr als 100 mL besitzen. Bei dem verwendeten pneumatisch betriebenen Absperrventil handelt es sich um ein als Durchgangsventil ausgebildetes Gerät der Firma Sitec (Art.-Nr.: 710.3314; Typ 1). Es ist für Betriebsüberdrücke bis 1000 bar geeignet und besitzt zwei Hochdruckverschraubungsanschlüsse für 1/4"-Rohre. Es ist bei Normaldruck geschlossen (NC = Normal Closed) und öffnet mit Druckluft. Die Zufuhr und der Abfluß von Preßluft ist durch eine spezielle Vorrichtung elektrisch fernbedienbar. Das pneumatisch betätigte Absperrventil kann in der aufgebauten Apparatur vom Schalt- und Anzeigenschrank, vom Mikrocontroller oder vom Computer aus geschaltet werden. Die Druckluftversorgung erfolgt durch einen mit Textilfasern gestärkten Kunststoffschlauch, der durch die Rückwand des Luftthermostatschrankes geführt und am universitätseigenen Preßluftsystem angeschlossen ist.

Das pneumatisch betätigte Absperrventil wird zum einen zum Einstellen eines bestimmten Solldrucks im Autoklaven benutzt. Durch das Computerprogramm geregelt, wird im Vordruckbereich bei geschlossenem pneumatisch betätigten Ventil stets ein geringer Überdruck gegenüber dem Autoklavendruckbereich aufrechterhalten. Sinkt der Druck im Autoklaven unter eine bestimmte Schwelle ab, so wird das Ventil durch Druckluftzufuhr geöffnet, und es kann Kohlendioxid in den Autoklaven nachströmen. Sobald der Solldruck im Druckbehälter unter Berücksichtigung einer gewissen Unterschreitungstoleranz erreicht oder überschritten ist, wird das pneumatisch betätigte Absperrventil wieder geschlossen. Das große Volumen des Vordruckbereiches ist notwendig, damit ein kleiner Überdruck zur Solldrucknachregelung genügt. Sollte der Druckdifferenzausgleich zum Wiederaufbau des Solldrucks nicht ausgereicht haben, so wird die Dosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) eingeschaltet (siehe auch Punkt III.3.8.1.1.4).

Das pneumatisch betätigte Absperrventil ermöglicht zum anderen auch den Aufbau eines größeren Überdruckes vor dem Autoklavendruckbereich. Dies ist von Bedeutung, wenn mit Hilfe der elektrisch betätigten Kugelhähne (EK1 und EK2 gemäß Tab. III.1) in den Druckbehälter durch Überdruckausgleich injiziert werden soll (siehe Punkt III.3.1.6.2).

Das pneumatisch betätigte Absperrventil ist am Montagegestell der Druckapparatur an einer eigenen Halterung (5 in Abb. III.5) und unter der hinteren Montageplatte angebracht.

### III.3.1.5 Vordruckbereich

Der Vordruckbereich erstreckt sich vom Rückschlagventil (RV1 gemäß Tab. III.1) an der für den Druckaufbau verwendeten Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) bis hin zum pneumatisch betätigten Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1). Letzteres stellt die Grenze zum Autoklavendruckbereich dar. Erfolgt eine Injektion durch Überdruckausgleich (Apparaturaufbau 3; siehe Punkt III.1), so wird der Vordruckbereich zusätzlich noch durch einen elektrisch betätigten Kugelhahn (EK1 in Abb. III.3) abgeschlossen.

#### III.3.1.5.1 Druckmessung

Genauso wie der Autoklavendruckbereich ist auch der Vordruckbereich mit einem analogen Manometer (AM1 gemäß Tab. III.1) und einem DMS-Druckmeßumformer (DU1 gemäß Tab. III.1) ausgestattet. Es werden die gleichen Geräte verwendet (siehe Punkt III.3.1.1.2). Der DMS-Druckmeßumformer (DU1 gemäß Tab. III.1) des Vordruckbereiches ist innerhalb des Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2) in das Drucksystem eingebaut. Er ist linkerhand an dem im Thermostatenschrank stehenden Montagegestell (siehe Punkt III.3.1.1.3.1) an einer waagrechten U-Stab-Halterung (4 in Abb. III.5) befestigt. Dagegen ist das analoge Manometer (AM1 gemäß Tab. III.1) außerhalb des Luftthermostaten, der auch eine Schutzfunktion ausübt, in das Drucksystem des Vordruckbereiches eingebaut. Daß es hohen Sicherheitsanforderungen genügt, ist deswegen von besonders großer Bedeutung.

#### III.3.1.5.2 Rückschlagventile

Aus den verschiedensten Gründen kann es vorkommen, daß der Druck im Vordruckbereich geringer ist als der im Autoklavendruckbereich. Zum Beispiel könnte eine Undichtigkeit aufgetreten sein.

Wird unter solchen Bedingungen das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) geöffnet, so kann aus dem Autoklavendruckbereich Kohlendioxid zusammen mit gelösten Substanzen und Schwebstoffen in den Vordruckbereich gedrückt werden, wenn keine Sicherungsmaßnahme dagegen getroffen ist. Ist die Druckanlage nach Apparaturaufbau 3 (siehe Punkt III.1) aufgebaut, bei dem eine Injektion unter Benützung von elektrisch betätigten Kugelhähnen erfolgt, dann ist ohne eine geeignete Vorkehrung noch eine andere Gefahr gegeben: Bei invertierten Druckverhältnissen in den beiden Druckbereichen und entsprechender Betätigung der Kugelhähne könnte es dazu kommen, daß ein im Probenrohr vorgelegtes Injektionsgut in den Vordruckbereich hineingerissen wird.

Um letzteren vor schwer zu beseitigenden Verunreinigungen zu schützen, ist ein Doppelrückschlagventil (RV2 gemäß Tab. III.1) in direkter Nachbarschaft zum pneumatisch betriebenen Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) in das Drucksystem eingebaut. Im Apparaturaufbau 3 ist vor dem elektrisch betriebenen Kugelhahn (EK1 gemäß Tab. III.1), der an den Vordruckbereich angrenzt, zusätzlich ein weiteres Doppelrückschlagventil (RV3 gemäß Tab.

III.1) angebracht. Beide Rückschlagventileinrichtungen sind jeweils auf der Seite des Vordruckbereichs eingebaut. Im Apparaturaufbau 3 ist dies nur in dieser Weise sinnvoll, da bei einem Einbau der Rückschlagventilsicherung zwischen dem Autoklaven und dem benachbarten Kugelhahn (EK2 gemäß Tab. III.1) die Injektion stark beeinträchtigt werden würde. Beim Injizieren würde ein größerer Anteil des Injektionsgutes in der Rückschlagventilsicherung verbleiben. Der Einbau am pneumatisch betriebenen Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) kann auf beiden Seiten erfolgen.

Bei den verwendeten Rückschlagventileinrichtungen (RV2 und RV3 gemäß Tab. III.1) handelt es sich um Doppelrückschlagklappen der Firma Sitec (Art.-Nr.: 720.4534; Typ 4). Sie sind für Drücke bis zu 4000 bar geeignet. Eine Darstellung gibt Abbildung III.12.

Damit eine einzelne Rückschlagklappe Medium in Durchlaßrichtung passieren läßt, ist ein Differenzdruck zwischen ihrem Ein- und Auslaß von ca. 1 bar notwendig. Dies gilt dann, wenn die standardmäßig eingebaute Feder (Firma Sitec; Art.-Nr.: 791.01.0004.2) mit einer Länge von 10 mm zum Andrücken des Keramik-Stößels an die Ventilöffnung verwendet wird. Es sind Federn (z. B.: Länge 12 mm; Firma Sitec; Art.-Nr.: 791.01.0034.2) erhältlich, die länger sind und eine bessere Ventildichtigkeit bewirken, da sie mit größerer Kraft andrücken. Der Vorteil der besseren Dichtigkeit ist bei Einsatz solcher Federn aber auch damit verbunden, daß in Durchlaßrichtung ein größerer Öffnungsdruck angewendet werden muß.

Bei den verwendeten Doppelrückschlagklappen wurden Federn mit einer Länge von je einmal 10 mm und einmal 12 mm eingesetzt. Es wurde beobachtet, daß eine Druckdifferenz von ca. 3 bar zwischen Ein- und Auslaß notwendig ist, damit Kohlendioxid in Durchlaßrichtung passieren kann.

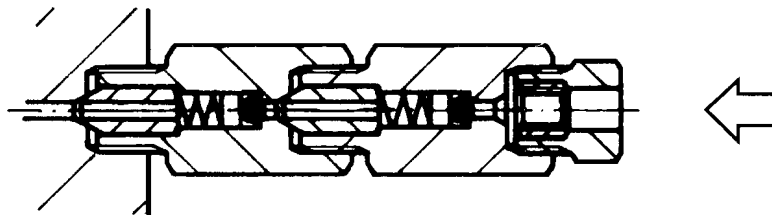


Abbildung III.12: Doppelrückschlagklappe (Firma Sitec) [387].

Wird in einem Drucksystem mit einer Flüssigkeit gearbeitet, so sind als Rückschlagsicherung einfache Rückschlagventile meist ausreichend. Beim Einsatz von Gasen und überkritischen Fluiden ist jedoch wegen der geringen Viskosität dieser Medien die Verwendung von Doppelrückschlagventilen geboten.

Durch zwei Versuche wurde die Wirksamkeit einer einfachen und einer doppelten Rückschlagventileinrichtung zum Schutz des Vordruckbereiches getestet:

Beim ersten Versuch war eine einfache Rückschlagklappe am pneumatisch betätigten Absperrventil angebracht, die eine Feder der Länge 12 mm enthielt. Bei einer Thermostatisierung auf eine Temperatur von 25 °C wurde im Autoklaven nur unter Verwendung von reinem Kohlendioxid ein Druck von ca. 250 bar eingestellt. Im Vordruckbereich wurde der Druck mittels des zur Verfügung stehenden Ablaßventils (AV2 gemäß Tab. III.1) auf etwa 170 bar gesenkt. Der Druckverlauf in Abhängigkeit von der Zeit im Vor- und im Autoklavendruckbereich wurde mittels des geschriebenen Computerprogrammes über einen Zeitraum von 10 min hinweg aufgezeichnet (siehe Abb. III.13). Das zunächst geschlossene pneumatisch betriebene Absperrventil wurde nach etwa 2 min geöffnet. Die beiden Druckverläufe weisen zu diesem Moment plötzliche und starke Veränderungen auf, und sie bewegen sich aufeinander zu. Dies zeigt, daß trotz eines eingebauten einfachen Rückschlagventils unter den gegebenen Bedingungen Kohlendioxid aus dem Autoklavendruckbereich in den Vordruckbereich eindringen konnte. Schon nach etwa 3 min waren die Drücke der beiden Drucksysteme fast gänzlich ausgeglichen.



Der zweite Versuch testet die Wirksamkeit eines Doppelrückschlagventils (Federn: 1 x 10 mm, 1 x 12 mm) in Nachbarschaft zum pneumatisch betätigten Absperrventil. Wieder wurde bei einer Thermostatisierung auf 25 °C im Autoklavendruckbereich ein Druck von ca. 250 bar und im Vordruckbereich ein Druck von ca. 170 bar eingestellt. Mittels des Computerprogrammes wurde der Druck im Vordruckbereich und im Autoklavendruckbereich in Abhängigkeit von der Zeit über einen Zeitraum von 20 min hinweg aufgezeichnet (siehe Abb. III.14). Nach Verstreichen einer Zeit von ca. 2 min wurde das zunächst geschlossene pneumatisch betriebene Absperrventil geöffnet. Zu diesem Moment weisen die beiden Druckverläufe wieder plötzliche und starke Veränderungen auf, wobei sich die Druckwerte aufeinander zu bewegen. Mit kleiner werdender Druckdifferenz werden im folgenden beide Kurven flacher. Auch bei Verwendung eines Doppelrückschlagventils kommt es demnach zu einem Druckausgleich zwischen Autoklaven- und Vordruckbereich. Allerdings verläuft dieser sehr viel langsamer als beim Versuch mit dem einfachen Rückschlagventil. War dort ein fast vollständiger Druckausgleich schon nach ca. 3 min erreicht, so reduzierte sich beim Experiment mit dem Doppelrückschlagventil die Druckdifferenz innerhalb der gleichen Zeit auf nur etwa 80 % ihres ursprünglichen Wertes.

Auch ein Doppelrückschlagventil kann keinen absoluten Schutz vor Verunreinigung des Vordruckbereiches geben. Es ist aber sehr viel wirkungsvoller als ein einfaches Rückschlagventil. Eine schlagartig geschehende Verunreinigung kann es auf jeden Fall verhindern. In der Regel wird der Experimentator, der stets bei der Anlage bleiben muß, wenn sie unter Druck steht, das Vorliegen einer inversen Drucksituation bald bemerken und anschließend dafür sorgen, daß das pneumatisch betriebene Absperrventil geschlossen wird, wenn es nicht schon geschlossen ist. Eine Verunreinigung des Vordruckbereichs innerhalb einer einmaligen längeren Zeitspanne ist somit auch weitgehend ausgeschlossen. Im übrigen kann davon ausgegangen werden, daß die Rückschlagventile zu einem verbesserten Abdichtverhalten tendieren, wenn sich im Autoklaven nicht nur reines Kohlendioxid befindet, sondern auch eine gewisse Menge zum Beispiel eines gelösten Tensides. Der Grund hierfür liegt in einer gesteigerten Viskosität des Mediums im Druckbehälter.

Auch am Auslaß der Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) ist ein Rückschlagventil (RV1 gemäß Tab. III.1) angebracht. Es hat zusammen mit den Kugelventilen des Pumpendosierkopfes die Aufgabe zu verhindern, daß bei einem Druck im Vordruckbereich, der höher als der Gasflaschendruck liegt, Kohlendioxid allzu leicht in die Flasche zurückgedrückt wird. Der Druck im Vordruckbereich kann somit leichter stabil gehalten werden, und es muß mit der Dosierpumpe nicht zu häufig zur Aufrechterhaltung eines bestimmten Drucks nachgepumpt werden.

Verwendet wird eine einfache Rückschlagklappe (Art.-Nr.: 720.4532; Typ 2) der Firma Sitec mit einer Feder der Standardlänge 10 mm. Sie ist mit Hilfe eines Adapters (Firma Sitec; Art.-Nr.: 720.2361) an den Auslaß der Dosierpumpe angeschraubt. Der Einbau eines Doppelrückschlagventils hat sich an dieser Stelle nicht bewährt. Die Dosierpumpe hat Schwierigkeiten beim Druckaufbau, wenn eine Doppelrückschlagklappe am Auslaß ihres Pumpenkopfes angebracht ist.

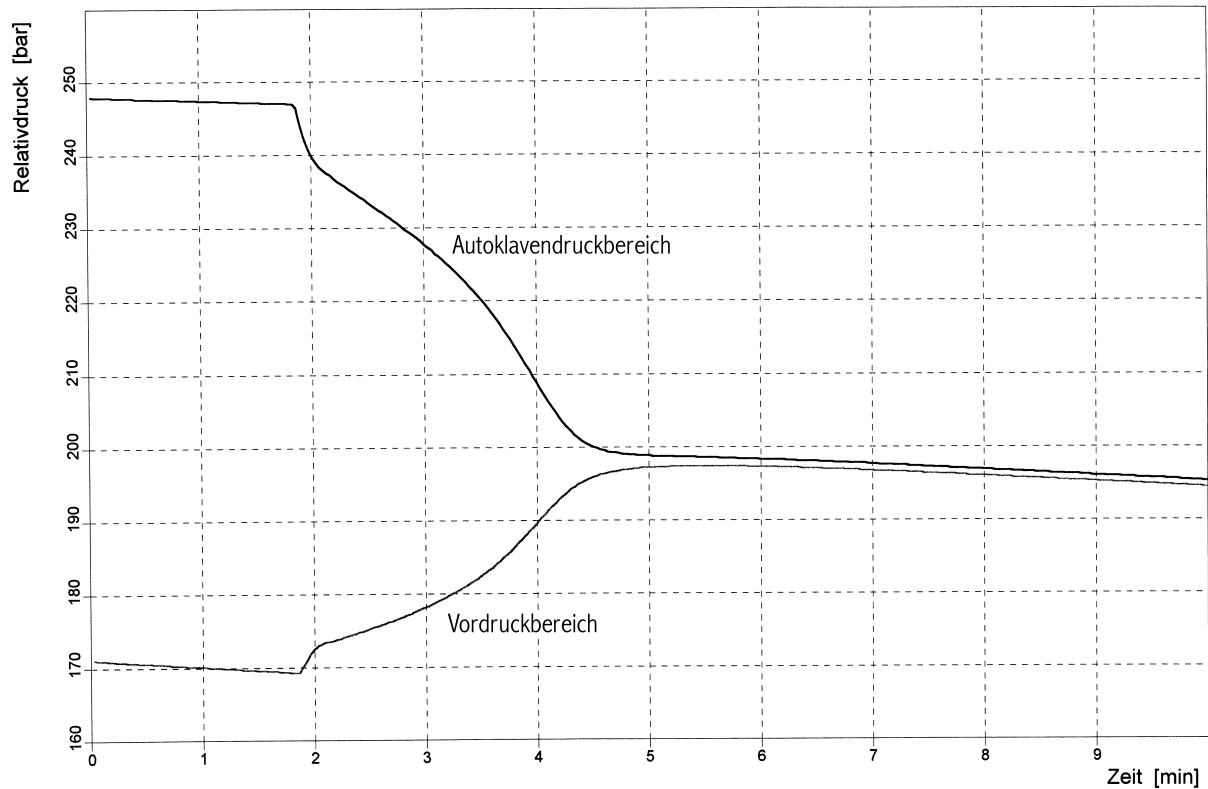


Abbildung III.13: Test der Wirksamkeit eines einfachen Rückschlagventils; Auftragung der Drücke von Vor- und Autoklavendruckbereich relativ zum Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Zeit.

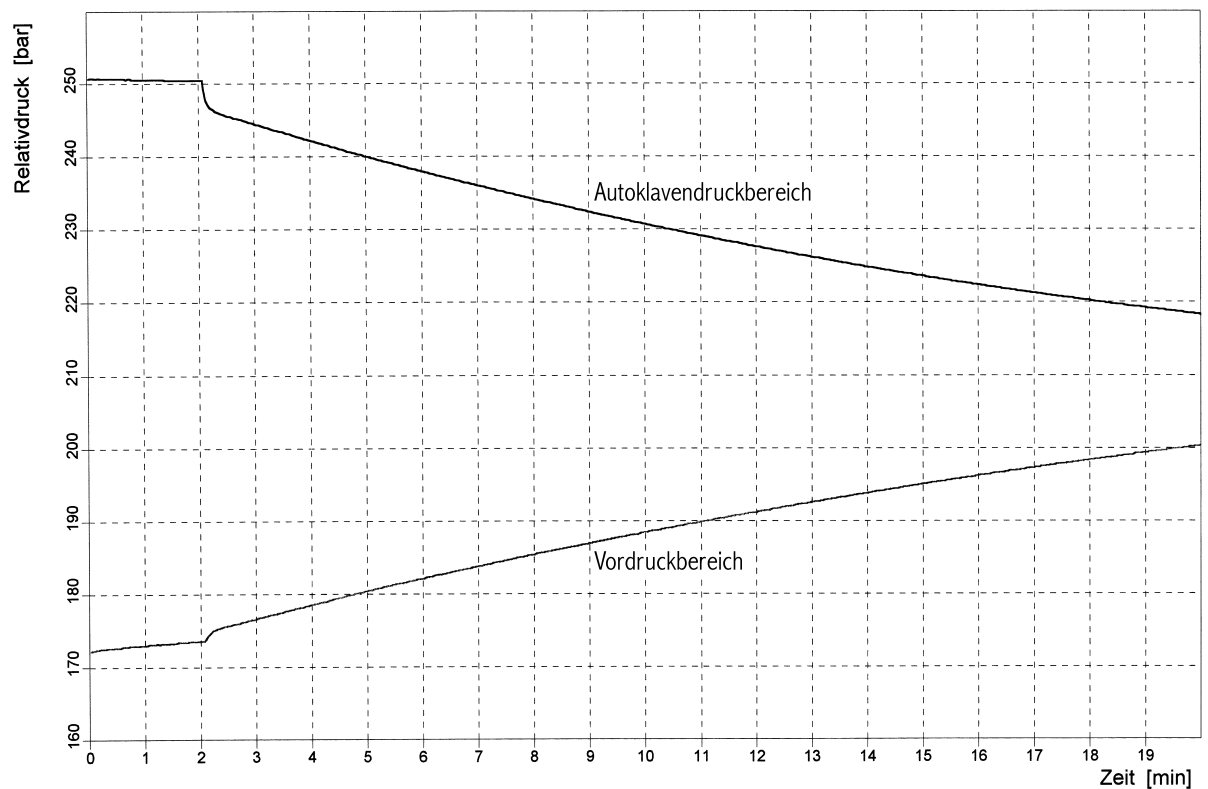


Abbildung III.14: Test der Wirksamkeit eines Doppelrückschlagventils; Auftragung der Drücke von Vor- und Autoklavendruckbereich relativ zum Atmosphärendruck in Abhängigkeit von der Zeit.

### III.3.1.5.3 Wärmeaustauscher

Um einen bestimmten Solldruck im Autoklaven aufrechterhalten zu können, ist es notwendig, hin und wieder Kohlendioxid in den Druckbehälter nachzugeben. Hierbei sollte das Gas, das zudosiert wird, auf die im Autoklaven herrschende Temperatur vorthermostatisiert sein. Anderenfalls kommt es durch die nachträgliche Temperaturangleichung im Druckbehälter zu Änderungen des Drucks, die eine gute Druckregelung unmöglich machen können. Wird zum Beispiel zu kaltes Kohlendioxid nachgegeben, so kommt es nach jedem Zudosieren durch die folgende Temperaturangleichung zu einem Ansteigen des Drucks im Autoklaven.

Es ist daher notwendig, daß das sich im Vordruckbereich befindende Kohlendioxid mittels eines Wärmeaustauschers (WA gemäß Tab. III.1) auf die Druckbehältertemperatur vorthermostatisiert wird. Verwendet wird hierfür ein dreimal um einen Winkel von 180° gebogenes 9/16"-Hochdruckrohr (Firma Sitec; Art.-Nr.: 730.1110), welches an einer Wand im Inneren des zur Thermostatisierung verwendeten Luftthermostatenschrankes befestigt ist (siehe 27 in Abb. III.35). Das Rohr besitzt einen Innendurchmesser von 8 mm und ist für Drücke bis zu 2000 bar bei einer Temperatur von 50 °C geeignet. Mit einer Länge von ca. 200 cm besitzt es ein Volumen von 100 ml. An seinen Enden ist es konisch im Winkel von 57° bis 58° bearbeitet und es sind linksgängige Gewinde vom Typ UNF 9/16-18 LH angebracht, so daß das Rohr unter Verwendung von geeigneten Druckringen und Druckschrauben mit passenden Hochdruckverschraubungsanschlüssen druckfest verschraubt werden kann (siehe auch III.3.1.9.1). Zur Adaption auf 1/4"-Hochdruckverschraubungsanschlüsse sind an beiden Enden entsprechende Reduzierstücke (Firma Sitec; Art.-Nr.: 720.2130) angebracht. Eine Zuleitung von Kohlendioxid in den Wärmeaustauscher im rechten Winkel, die aus Platzgründen notwendig ist, gelingt mit Hilfe eines Winkelstückes (Firma Sitec; Art.-Nr.: 720.1532) und eines männlichen Verbindungsstückes (Firma Sitec; Art.-Nr.: 720.1535). Alle verwendeten Adapter sind für Drücke bis 4000 bar geeignet. Der Wärmeaustauscher wurde in einer Sonderanfertigung durch die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH hergestellt.

Da sein Volumen nicht größer als 100 ml ist, kann er nicht als Druckbehälter im Sinne der Druckbehälterverordnung eingestuft werden. Er stellt auch keine Rohrleitung dar, die unter die Druckbehälterverordnung fallen würde, da in ihm nur Kohlendioxid fortgeleitet wird, welches weder brennbar noch ätzend oder giftig ist (siehe Punkt III.2).

Das relativ große Volumen des Wärmeaustauschers von 100 ml ist aus verschiedenen Gründen wichtig für die Funktionen der Druckapparatur:

Zum einen muß im Vordruckbereich zum Nachregeln des Drucks im Autoklaven kein großer Überdruck aufgebaut werden. Ein Überdruck von wenigen Bar genügt, um durch Öffnen des pneumatisch betriebenen Hauptventils (PV gemäß Tab. III.1) den Solldruck im Autoklaven nachzukorrigieren. Bei einem Volumen des Vordruckbereichs von wenigen Millilitern wäre ein Nachregeln auch bei hohen Druckdifferenzen wenig effektiv, da eine zu geringe Menge an Kohlendioxid nachgegeben werden würde. Es müßte immer die Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) eingesetzt werden. Bei einem kleinen Volumen des Vordruckbereichs könnte diese bei Geschlossensein des pneumatisch betätigten Absperrventils jedoch allzu schnell sehr hohe und gefährliche Drücke aufbauen. Die ständige Aufrechterhaltung eines Überdrucks im Vordruckbereich wäre auch unter diesen Bedingungen notwendig, da die zum Schutz vor Verschmutzung vor dem pneumatisch betätigten Absperrventil ins Drucksystem eingebaute Rückschlagsicherung nicht gänzlich entgegen ihrer Durchlaßrichtung dichtet (siehe Punkt III.3.1.5.2). Über die Zeit hinweg käme es zu einer Verunreinigung des Vordruckbereichs.

Zum anderen ist ein großes Volumen im Vordruckbereich wichtig, wenn nach der Methode des Überdruckausgleichs unter Verwendung der elektrisch betätigten Kugelhähne injiziert wird (Apparaturaufbau 3; siehe Punkt III.1). Je mehr Kohlendioxid während des Druck-

ausgleichs durch die Kugelhähne und das Probenrohr in den Autoklaven hinein gedrückt wird, desto effektiver ist die Injektion. Eine zu geringe Menge durchspülenden Gases würde eine besonders schlechte Vollständigkeit des Injizierens zur Folge haben.

Aufgrund seines Anbringungsortes im Thermostatschrank ist der Wärmeaustauscher in längeren Heiz- und Kühlphasen in verstärktem Maße Temperaturveränderungen ausgesetzt (siehe Punkt III.3.2). Diesbezüglich ist sein großes Volumen von Nachteil, denn die Temperatureinflüsse können hier in relativ großen Druckschwankungen des Vordruckbereiches resultieren. Ein anderer und besserer Anbringungsort für den Wärmeaustauscher ist im Thermostatschrank jedoch kaum zu finden. Eine Abhilfe für das Problem der Druckschwankungen könnte möglicherweise eine Vorrichtung (z. B. Führungsblech) bringen, die ihn vor einer zu intensiven Luftumspülung schützt. Auch der Einbau des Wärmeaustauschers in einen Kasten aus Edelstahlblech, der mit Wasser befüllt wird, könnte eine Lösung für das Problem sein. Durch die Wassereinbettung würde eine größere Trägheit seines Temperaturverhaltens erreicht werden.

#### III.3.1.5.4 Berstsicherung als Druckentlastungseinrichtung

Genauso wie der Autoklavendruckbereich kann auch der Vordruckbereich der errichteten Apparatur unter Umständen einmal einem höheren Druck als den für ihn geltenden höchstzulässigen Druck ausgesetzt sein. Letzterer ist auch hier wieder vom am wenigsten mit Druck belastbaren Bauelement bestimmt. Zwei Gründe können eine übermäßige Druckbeanspruchung des Vordruckbereiches bewirken:

Zum einen könnte durch eine Fehlfunktion des Mikrocontrollers (MC gemäß Tab. III.1) oder aufgrund eines Fehlers im Ablauf des Computerprogrammes die Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) bei geschlossenen Absperrventilen (AV2 und PV gemäß Tab. III.1) des Vordruckbereiches bis zu ihrem maximalen Druckaufbauvermögen von 690 bar Druck erzeugen.

Zum anderen kann ein Temperatureffekt der Auslöser sein. Liegt im Vordruckbereich bereits ein relativ hoher Druck vor und wird gleichzeitig die Heizung des Luftthermostaten über längere Zeit betätigt, so kommt es aufgrund der Erwärmung zu einer deutlichen Drucksteigerung. Der im Inneren des Thermostatschranks angebrachte Wärmeaustauscher (WA gemäß Tab. III.1) wird von der zu Thermostatisierungszwecken umgewälzten Luft ganz besonders stark umspült. Aufgrund seines großen Innenvolumens von ca. 100 ml können Temperatureinflüsse relativ große Druckveränderungen im Vordruckbereich bewirken. Zu einer Überschreitung des höchstzulässigen Drucks des Vordruckbereiches kann es ganz besonders leicht kommen, wenn bei hohen Drücken gearbeitet wird und im Thermostatschrank eine Temperaturregelung nach der Autoklaventemperatur erfolgt (siehe Punkt III.3.8.1.1.3).

Der Vordruckbereich ist zur Absicherung gegen allzu hohe Drücke genauso wie der Autoklavendruckbereich mit einer Berstsicherung (BS1 gemäß Tab. III.1) nach AD-Merkblatt A1 versehen. Als Einspannvorrichtung dient ebenfalls ein Berstscheibenhalter der Firma Sitec (Art.-Nr.: 720.5032-2), welcher einen Entlastungsquerschnitt von 6,35 mm freigeben kann. Er ist außerhalb des Luftthermostaten unter Verwendung eines T-Stückes in den Vordruckbereich eingebracht. Wie durch TRB 403 [447] verlangt, ist die Berstsicherung nicht vom zu schützenden Vordruckraum absperrbar. Auf der dem Atmosphärendruck zugewandten Seite der Einspannvorrichtung ist ein Normaldruckrohr mit Innendurchmesser 7 mm angebracht, welches nach einigen Zentimetern Länge im 90°-Winkel nach unten gebogen ist. Es schützt vor Berstscheibensplittern, leitet das Kohlendioxid gefahrlos ab und dämpft den bei einem Bersten einer Berstscheibe entstehenden Schall.

Der höchstzulässige Druck für den Druckraum des Vordruckbereiches wird durch das verwendete Analogmanometer (AM1 gemäß Tab. III.1) vorgegeben. Eine Zusammenstellung

der maximalen Betriebsdrücke für die Geräte und Bauteile des Vordruckbereichs zeigt Tabelle III.6.

Gerät / Bauteil	$p_{\max}$ [bar]
Rückschlagventile (RV1, RV2, RV3)	4000
Dreiwege-Kugelhahn (EK1)	690
Adapterstück am Kugelhahn	1500
Analogmanometer (AM1)	600
Wärmeaustauscher (WA)	2000
Adapterstücke am Wärmeaustauscher	4000
Druckmeßumformer (DU1)	900
pneumatisch betätigtes Absperrventil (PV)	1000
Ablaßventil (AV2)	1000
Fittingkörper (T-Stücke; Winkelstücke)	4000
Rohre	4400

Tabelle III.6: Zusammenstellung der maximalen Betriebsdrücke  $p_{\max}$  der Geräte und Bauteile des Vordruckbereichs (mit Kurzbezeichnungen nach Tab. III.1).

Um einen übermäßig hohen Druck im Vordruckbereich zu verhindern, kann zum Beispiel eine konische Berstscheibe vom Typ B10b550-04 von der Firma Berstscheiben Schlesinger GmbH mit einem Berstdruck von 550 bar bei 20 °C und einer Ansprechtoleranz von  $\pm 5\%$  verwendet werden. Bei diesen Berstscheiben liegt der maximale Ansprechdruck bei 577,5 bar und der minimale bei 522,5 bar.

Im Sinne einer guten Druckregelung muß der Druck im Vordruckbereich um wenige Bar über dem Solldruck des Autoklaven gehalten werden. Dies wird durch das Computerprogramm bewirkt, wenn die Regelung eines Solldrucks durch den Experimentator veranlaßt wird (siehe Punkt III.3.8.1.1.4).

Soll mittels eines Drucküberschusses im Vordruckbereich in den Autoklaven hinein injiziert werden, so ist ein höherer Überdruck zu wählen (siehe Punkt III.3.1.6.2). Der relativ hohe Ansprechdruck der eingesetzten Berstscheibe von 550 bar läßt hier große Spielräume. Allzu große Druckdifferenzen sollten jedoch nicht zum Zwecke des Injizierens angelegt werden, da dies nachteilige Folgen haben kann (siehe Punkt III.3.1.6.2).

### III.3.1.6 Injektion

Für die Durchführung absorptionsspektrophotometrischer Untersuchungen in komprimiertem Kohlendioxid ist es von ganz besonders großer Bedeutung, in den unter Druck stehenden Autoklaven hinein injizieren zu können. Dies ermöglicht es, ohne Vorliegen der zu detektierenden Substanz im Druckbehälter zunächst ein Referenzspektrum aufzunehmen. Im folgenden können dann gemessene Hauptspektren vor, während und nach einer Injektion mit diesem verglichen werden. Die Erstellung von Absorptionsspektren und Kinetiken ist somit möglich. Es wurden mehrere Injektionsmethoden unter Benützung verschiedener Geräte getestet.

### III.3.1.6.1 Verwendung einer HPLC-Pumpe und eines automatischen Injektionsventils

Eine Injektion von Flüssigkeit in den unter Druck stehenden Autoklaven kann mittels einer HPLC-Pumpe (P2 gemäß Tab. III.1) und eines elektrisch betriebenen Injektionsventils (EI gemäß Tab. III.1) auf zweierlei Art und Weise geschehen: Zum einen kann der Inhalt einer am Injektionsventil angebrachten Probenschleife mittels der HPLC-Pumpe durch aus der Gasflasche (GF gemäß Tab. III.1) entnommenes Kohlendioxid in den Druckbehälter gespült werden (Versuchsaufbau 1; siehe Punkt III.1). Zum anderen kann das Ausspülen einer solchen Probenschleife durch Umwälzen des Autoklaveninhalts erfolgen (Versuchsaufbau 2; siehe Punkt III.1).

Bei der zur Verfügung stehenden HPLC-Pumpe handelt es sich um eine Kolbenpumpe des Typs M305 (Art.-Nr.: 34150), welche über die Firma ABIMED Analysen-Technik GmbH (Langenfeld) bezogen wurde. Hersteller des Gerätes und seiner Zubehörteile ist die Firma Gilson (Middleton, Wisconsin, USA). Es wird ein Pumpenkopf aus Edelstahl vom Typ 10 SC verwendet, der für maximale Arbeitsdrücke bis 600 bar ausgelegt ist und mit dem Flußraten zwischen 0,050 mL/min und 10 mL/min erzeugt werden können. Die Kolbenpumpe M305 kann nur mit Einkolben-Pumpenköpfen betrieben werden. Der verwendete Pumpenkopf wurde mit Hilfe eines speziellen Teilesatzes (Firma Abimed; Art.-Nr.: 34160) so in Position gebracht, daß er vor der Wärme des Pumpenmotors weitgehend abgeschirmt ist. Um Kohlendioxid mit dem Pumpenkopf fördern zu können, ist er auf der Einlaßseite mit einem speziellen druckdichten Anschluß (Firma Abimed; Art.-Nr.: 34120135) für 1/8"-Rohre aus Edelstahl versehen. Da in der HPLC-Technik unter gewöhnlichen Bedingungen auf der Einlaßseite der Pumpenköpfe bei Atmosphärendruck angesaugt wird, sind die dort standardmäßig angebrachten Einlaßverschraubungen bei höheren Drücken nicht dicht. Des weiteren ist zur Kolbenpumpe M305 zu bemerken, daß sie über keinen Pulsationsdämpfer verfügt. Bislang hat sich dies jedoch nicht als nachteilig herausgestellt. Wegen des relativ großen Volumens des Autoklaven sind die in ihm beobachtbaren Druckschwankungen minimal klein.

Die vorhandene HPLC-Pumpe kann in verschiedenen Betriebsarten genutzt werden: In einem sogenannten „Flow“-Modus kann sie dauerhaft mit einer bestimmten Flußrate pumpen. Eine Betriebsart, die als „Dispense“-Modus bezeichnet wird, ermöglicht das Fördern eines bestimmten Volumens mit einer gewählten Fördergeschwindigkeit oder innerhalb einer vorgegebenden Förderzeit. Alle drei Parameter können im Rahmen gewisser Grenzen frei festgelegt werden. In einer dritten Betriebsart, dem „Program“-Modus, ist es möglich, die Pumpe mit einem programmierten Arbeitsprofil zu nutzen. Eine Kommunikation mit anderen Geräten ist hier auch möglich, indem Ausgänge geöffnet oder geschlossen oder Signale abgewartet werden.

Ein automatisches Betreiben der Kolbenpumpe M305 ist mit dem derzeit zur Verfügung stehenden Arbeitsmaterial nicht möglich. Sie muß manuell vom Experimentator betätigt werden. Eine Computersteuerung der Pumpe wäre zum Beispiel mit Hilfe eines Interfacekabels M605 (Firma Abimed; Art.-Nr.: 36121) realisierbar, welches eine Kommunikation zwischen einer seriellen Schnittstelle (RS232) des Rechners und der GSIOC-Schnittstelle der HPLC-Pumpe ermöglichen würde. Für eine Erweiterung des bestehenden Computerprogramms wäre außerdem noch eine M706 GSIOC-Treiber-Software (Firma Abimed; Art.-Nr.: 34520) notwendig. Eine selbsttätige Abschaltung der HPLC-Pumpe bei Erreichen eines zu hohen Drucks könnte durch die Anschaffung eines Manometermoduls M805 (Firma Abimed; Art.-Nr.: 34214) verwirklicht werden, das für Drücke bis 600 bar geeignet ist. Es verfügt auch über einen Pulsationsdämpfer zur Abschwächung von Druckschwankungen. Dies bringt den Nachteil mit sich, daß das Manometermodul ein relativ großes Totvolumen (3,4 mL bei 600 bar) besitzt, in dem sich Verunreinigungen ablagern können. Des weiteren könnte eine automatische Steuerung der Kolbenpumpe M305 mit Hilfe von speziellen Geräten erfolgen,

die mit der HPLC-Pumpe über die zur Verfügung stehenden Ein- und Ausgänge an ihrer Rückseite kommunizieren, während diese im „Program“-Modus betrieben wird. Eine Einbeziehung des Mikrocontrollers (siehe Punkt III.3.5) oder des AD-Wandlers (siehe Punkt III.3.6.3.3) zur Übermittlung von Computersignalen erscheint sinnvoll. Die zuletzt beschriebene Methode einer möglichen Fernbetätigung der Kolbenpumpe M305 könnte mit Hilfe der zuständigen Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg realisiert werden.

Das verwendete elektrisch betriebene Injektionsventil ist ein Gerät der Bezeichnung LabPRO<sup>®</sup> vom Typ 01 von der Firma Rheodyne (Rhonert Park, Kalifornien, USA). Es ist mit sechs Anschlüssen ausgestattet und kann zwei Schaltstellungen (Beladestellung + Injektionsstellung) einnehmen. Bezogen wurde das elektrisch betätigte Injektionsventil (Art.-Nr.: 70700100) ebenfalls über die Firma ABIMED Analysen-Technik GmbH (Langenfeld). Das Schalten des über Elektromotor betätigten Injektionsventils kann zum einen durch Tastendruck an seiner Frontplatte erfolgen. Zum anderen besitzt das Gerät eine serielle Schnittstelle (RS232), so daß es von einem Computer aus befehligt werden kann. Die Fernbetätigung des LabPRO<sup>®</sup>-Schaltventils ist durch das für die Druckapparatur entwickelte Computerprogramm realisiert. Als Aufstellungsort innerhalb des Thermostatschrankes ist für das elektrisch betriebene Injektionsventil die Erweiterungsplattform am Montagegestell (13 in den Abb. III.5 und III.6) für die Druckapparatur vorgesehen. Durch ein Transformatorgerät (LabPRO<sup>®</sup> Universal Power Supply), das einen Gleichrichter enthält und außerhalb des Luftthermostaten aufgestellt ist, wird das elektrisch betriebene Injektionsventil mit 24 V Gleichspannung versorgt. Da weder das LabPRO<sup>®</sup>-Schaltventil noch der Transformator standardmäßig einen Ein/Aus-Schalter besitzen, wurde das Netzkabel des letzteren Gerätes mit einem geeigneten Schalter versehen.

Das Injektionsventil ist laut Katalog für Drücke bis zu 345 bar ausgelegt, was dem höchsten Standard für solche Ventile entspricht. Die Angabe dieses Nenndrucks begründet sich dadurch, daß die Firma Rheodyne für darüber liegende Drücke keine Garantie mehr für Dichtigkeit geben möchte. Oberhalb eines Drucks von 345 bar können Undichtigkeiten auftreten. Sie entwickeln sich zuerst zwischen den verschiedenen Ausgängen des Injektionsventils und nicht an den Kapillaranschlüssen. Die Fittingverschraubungen sind für Drücke bis zu 483 bar (7000 psi) ausgelegt. Nach einer schriftlichen Mitteilung [466] durch die Firma Abimed kann das Injektionsventil bis zu diesem Druck ohne Gefahr belastet werden. Bis zu einem Druck von 385 bar (empfohlener maximaler Arbeitsdruck bei Einsatz des Injektionsventils; siehe Punkt III.3.1.1.3) war bislang keinerlei Undichtigkeit am LabPRO<sup>®</sup>-Schaltventil zu beobachten. Bei einem einmaligen Test wurde das erstmalige Auftreten von Undichtigkeit zwischen den Ausgängen des Injektionsventils bei einem Druck von ca. 420 bar festgestellt. An den Fittinganschlüssen trat hierbei kein Gas aus.

Um bei voller Druckbeanspruchung des Injektionsventils ein Entweichen von Kohlendioxid und von darin gelösten Stoffen aus dem Autoklavendruckbereich zu verhindern, müssen die zur Befüllung der Probenschleife dienenden 1/16"-Kapillaren (Firma Abimed; Art.-Nr.: 32743, ID = 0,5 mm), die durch die Luftthermostatenwand geführt sind, durch Ventile (AV5 und AV6 gemäß Tab. III.1) zur Atmosphärenseite hin verschlossen werden können. Verwendet werden hierfür Laborventile mit je zwei für 1/16"-Kapillaren geeigneten Anschlußverschraubungen von der Firma NOVA Werke AG (Effretikon, Schweiz). Die beiden Eckventile (Typ II) sind für Drücke bis 1000 bar geeignet und sind an einer Halterungsvorrichtung (30 in Abb. III.36) außen an der linken Thermostatschrankwand angebracht. Bei dem am oberen Halterungzapfen an der Einlaßseite des Kapillarsystems befestigten Ventil (AV5 gemäß Tab. III.1) handelt es sich um ein einfaches Absperrventil (Firma NOVA Werke AG; Art.-Nr.: 530.0192). An ihm ist ein Schleifenfüllaufsatz (Firma Abimed; Art.-Nr.: 77012000) angeschlossen, der es ermöglicht, mit Hilfe einer Spritze Flüssigkeit in das Kapillarsystem zu drücken und die Probenschleife am Injektionsventil zu befüllen. Am besten ge-

eignet sind hierfür Spritzen der Firma Hamilton (Darmstadt) mit einem Luer Tip-Spritzenende. Für das verwendete Injektionsventil sind Probenschleifen mit Volumina zwischen 5  $\mu\text{L}$  und 5000  $\mu\text{L}$  erhältlich. Das auf der Auslaßseite des Kapillarsystems am unteren Halterungszapfen befestigte Ventil (AV6 gemäß Tab. III.1; Firma NOVA Werke AG; Art.-Nr.: 530.5192) besitzt eine feinere Spindel, die auch ein dosiertes Ablassen von Überdruck ermöglicht.

Unterhalb der Befestigungsvorrichtung für die beiden Ventile ist an der Thermostaten-schrankwand eine Halterung (31 in Abb. III.36) für ein Gefäß angebracht. Mit diesem kann Flüssigkeit aufgefangen werden, die durch das Kapillarsystem gedrückt wurde. Zur völligen Befüllung einer Probenschleife muß das Injektionsgut so lange zugegeben werden, bis aus dem Auslaß des Kapillarsystems keine Luftblasen mehr austreten. Nach einem Versuch in der Druckapparatur stehen die Probenschleife und die angeschlossenen Kapillaren unter Druck. Die Dosierspindel des Ventils auf der Auslaßseite (AV6 gemäß Tab. III.1) ermöglicht eine Druckentspannung ohne allzu starkes Spritzen. Trotzdem empfiehlt sich die Verwendung eines Auffanggefäßes mit durchbohrtem Deckel (siehe Punkt III.3.2), durch den ein kurzes Kapillarstück geführt ist. Sowohl der Experimentator als auch die Apparatur sind dann auf jeden Fall vor herumspritzender Flüssigkeit geschützt. Sollten mit Hilfe des Injektionsventils und der HPLC-Pumpe im Versuchsaufbau 2 (siehe Punkt III.1) keine Injektionen erfolgen, sondern Proben des Autoklaveninhalts gezogen werden (siehe Punkt III.3.1.6.1.2), dann kann ein mit Deckel verschlossenes Auffanggefäß eine quantitative Probenentnahme gewährleisten.

#### III.3.1.6.1.1 Probenschleifenausspülung durch Kohlendioxid aus der Gasflasche

Im aktuellen Versuchsaufbau (Apparaturaufbau 1; siehe Punkt III.1) erfolgt die Injektion in den unter Druck stehenden Autoklaven durch Ausspülen einer Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.1) mittels der zur Verfügung stehenden HPLC-Pumpe (P2 in Abb. III.1) durch Kohlendioxid, welches aus der Gasflasche (GF in Abb. III.1) entnommen wird.

Das Zuführen von Kohlendioxid zum Einlaß des Pumpenkopfes der Kolbenpumpe M305 gelingt mit Hilfe eines T-Stückes und einer Reduzierschraubung (siehe Punkt III.3.1.2) sowie einer 1/8"-Kapillare (Firma Abimed; Art.-Nr.: 34176) mit 2,1 mm Innendurchmesser. In die Gaszuleitung ist ein Absperrventil (AV4 in Abb. III.1) eingebaut. Es handelt sich hierbei um ein Laborventil der Firma NOVA Werke AG mit zwei 1/8"-Verschraubungsanschlüssen, das für Drücke bis 1000 bar geeignet ist. Durch dieses Durchgangsventil (Typ I; Art.-Nr.: 530.0141) kann verhindert werden, daß Kohlendioxid in den Autoklaven gelangt, sobald das Absperrventil (AV1 in Abb. III.1) an der Gasflasche geöffnet wird. Der Pumpenkopf der HPLC-Pumpe wirkt mit seinen Kugelventilen wie ein Rückschlagventil. Durch einen Überdruck kann Kohlendioxid nicht aus dem Autoklavendruckbereich in die Gasflasche gedrückt werden. Von der Gasflasche kann das Gas aber fast ungehindert in den Druckbehälter gelangen, wenn dies nicht durch ein zusätzliches Ventil verhindert wird. Des weiteren kann das Absperrventil (AV4 in Abb. III.1) Umbauarbeiten an der Apparatur vereinfachen. Soll zum Beispiel zwischen Apparaturaufbau 1 und 2 (siehe Punkt III.1) gewechselt werden, so kann durch einfaches Schließen des Absperrventils ein Austausch der Adapter an der Gasflasche (siehe Punkt III.3.1.2) eingespart werden.

Um das aus der Gasflasche entnommene Kohlendioxid mit der Kolbenpumpe M305 (P2 in Abb. III.1) gut fördern zu können, werden im Apparaturaufbau 1 (siehe Punkt III.1) die Gaszuleitung und der Pumpenkopf gekühlt. Letzterer trägt einen Thermostatisieraufsatz (Firma Abimed; Art.-Nr.: 34157), der mit kalter Flüssigkeit durchspült wird. Er ist hierfür in den Kühlkreislauf für den Pumpenkopf der Kolbenmembrandosierpumpe (P1 in Abb. III.1) durch entsprechende Schlauchverbindungen eingebunden. Der Schlauch für die Zuleitung von Kühl-



flüssigkeit zum Pumpenkopf der HPLC-Pumpe ist dabei so geführt, daß er mit seiner Kälte auf die 1/8"-Gaszuleitungskapillare einwirken kann. Er ist ein Stück weit zusammen mit ihr innerhalb eines Armaflex®-Wärmedämmschlauches aus synthetischem Kautschuk der Firma Armstrong Insulation Products GmbH (Münster) verlegt. Der Pumpenkopf der HPLC-Pumpe mit dem Thermostatisieraufsatz ist zum Zwecke der Wärmeisolierung und zur Vermeidung von Kondenswasser mit einer Isolationsabdeckung (Firma Abimed; Art.-Nr.: 34201) aus HDPE-Schaum versehen. Die Thermostatisierung und Umwälzung der Kühlmischung (Wasser : Ethanol  $\approx 1 : 1$ ) erfolgt mittels eines Kältethermostaten vom Typ F2-K der Firma Haake (Karlsruhe). Eine Thermostatisierung der Kühlflüssigkeit auf eine Temperatur von 2 °C hat sich bewährt. Vom Auslaß des Pumpenkopfes der HPLC-Pumpe gelangt das geförderte Kohlendioxid über eine 1/16"-Kapillare (Firma Abimed; Art.-Nr.: 32743, ID = 0,5 mm) zum elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.1), an dem auch eine Probenschleife angebracht ist.

Die Verbindung zwischen dem LabPRO®-Schaltventil und dem Autoklaven ist folgendermaßen hergestellt: Am entsprechenden Anschluß des Injektionsventils ist eine ca. 25 cm lange 1/16"-Kapillare (Firma Abimed; Art.-Nr.: 32743) mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm mittels einer geeigneten Fittingverschraubung angebracht. Eine Adaption an ein 1/4"-Hochdruckrohr gelingt am anderen Ende mit Hilfe einer geraden Reduzierschraubung (Firma Swagelok; Art.-Nr.: SS-400-6-2), die ein vernachlässigbar kleines Innenvolumen besitzt. Das 1/4"-Hochdruckrohr (Firma Sitec; Art.-Nr.: 730.2340), welches einen Innendurchmesser von 2,4 mm hat, ist an den linken vorderen Hochdruckverschraubungsanschluß des Autoklavendeckels (siehe die Abbn. VII.13 und VII.15) angeschraubt. Es ist in geeigneter Weise gebogen und ca. 10 cm lang. Das Injektionsgut einer Probenschleife muß bei einem Injektionsvorgang durch das von der HPLC-Pumpe geförderte Kohlendioxid aus der Probenschleife heraus und anschließend durch die Kapillare und das Hochdruckrohr gedrückt werden. Es erreicht erst dann die Druckbehälterkammer, wenn es auch noch durch den Kanal im Autoklavendeckel gespült ist, der einen Durchmesser von 3 mm hat und ca. 41 mm lang ist (Ds2 in Abb. VII.15). Das aus der Kapillare, dem Hochdruckrohr und dem Kanal im Druckbehälterdeckel bestehende Zuleitungssystem besitzt insgesamt ein Volumen von ca. 800 µL.

Strömungen in voll gefüllten Hohlräumen von Rohrleitungen können laminar, verwirbelt oder turbulent sein [77]. Hinsichtlich eines Ausspülvorganges sind die ersteren weniger effektiv als die letzteren. Durch eine Kalkulation der Reynolds-Zahl  $Re$  [77] läßt es sich bestimmen, welche Art von Strömung vorliegt. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe des inneren Halbmessers  $r$  des Rohres sowie der mittleren Geschwindigkeit  $\bar{v}$ , der Dichte  $\rho$  und der dynamischen Viskosität  $\eta$  des fließenden Mediums gemäß nachstehender Formel:

$$Re = \frac{2 \cdot r \cdot \bar{v} \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Gl. III.10}$$

Bei Kreisrohren und Körpern mit ähnlichen Hohlräumen liegt eine laminare Strömung immer dann vor, wenn die Reynolds-Zahl geringer als 2300 ist. Oberhalb eines Wertes von 4000 herrscht Turbulenz. Bezüglich des oben beschriebenen Zuleitungssystems zwischen dem Injektionsventil und dem Inneren des Autoklaven kann abgeschätzt werden, daß das 1/4"-Hochdruckrohr und der Kanal des Druckbehälterdeckels auch dann noch in laminarer Weise von komprimiertem Kohlendioxid (z. B.:  $\Theta = 40 \text{ °C}$ ;  $p = 250 \text{ bar}$ ;  $\eta = 87,06 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$  [467];  $\rho = 0,8867 \text{ g/mL}$ ) durchströmt werden, wenn die HPLC-Pumpe mit maximaler Flußrate pumpt. Bei Probenschleifen (ID = 1 mm) mit relativ großem Nominalvolumen verhält sich dies ebenso. Es ist dann erforderlich, daß mehr Spülmedium aufgewendet wird. Vereinfachend wird im Folgenden davon ausgegangen, daß bei Injektionen nach der hier behandelten Methode stets eine laminare Strömung in der jeweils benützten Probenschleife und im Zulei-

tungssystem vorherrscht. Diese Betrachtungsweise stellt auch sicher, daß nicht zu wenig komprimiertes Kohlendioxid dafür eingesetzt wird, um das Injektionsgut vollständig in den Druckbehälter zu befördern.

Damit eine Probenschleife bei einer laminaren Strömung fast gänzlich ausgespült wird, muß ein Mehrfaches ihres Volumens an Spülmedium aufgewendet werden. Der Grund hierfür liegt darin, daß sich der Inhalt einer Probenschleife im Zentrum der Kapillare schneller bewegt als anderswo. Direkt an der inneren Oberfläche beträgt die Geschwindigkeit fast null. Die Grenzfläche zwischen Spülmedium und Injektionsgut hat, einen konstanten Fluß vorausgesetzt, ein parabolisches Profil (siehe Abb. III.15).

Abbildung III.15: Bewegung der Grenzfläche zwischen Spülmedium und Injektionsgut in einer Probenschleife.

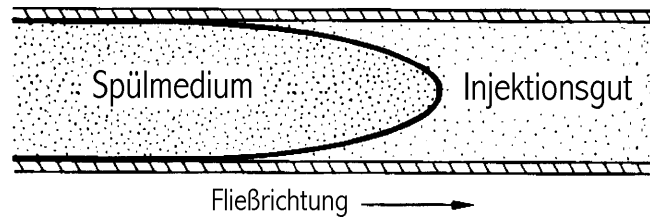


Abbildung III.16 gibt die Effektivität des Ausspülens einer Probenschleife in Abhängigkeit vom aufgewendeten Volumen an Spülmedium wieder. Die dargestellte Kurve zeigt drei Regionen: Bis zu einem aufgegebenen Volumen von ca. 50 % des Probenschleifenvolumens verhält sie sich linear. Am Ausgang der Kapillare tritt hier so viel Injektionsgut aus, wie am Eingang Spülmedium hineingegeben wurde. Letzteres erreicht nicht das Ende der Probenschleife. Im folgenden schließt sich ein nichtlinearer Kurvenbereich an. Während des Spülens kommt es hier am Probenschleifenausgang zu einem gleichzeitigen Austreten von Injektionsgut und Spülmedium. Wird das Zweifache des Volumens der Probenschleife zum Spülen aufgewendet, so ist die Kapillare zu ca. 95 % geleert. Ab einem ca. 3,5-fachen Durchspülen der Probenschleife wird der nichtlineare Kurvenbereich verlassen und es beginnt eine Region, in der ein weiterer Aufwand an Spülmedium kaum mehr eine Verbesserung der fast vollständigen Kapillarentleerung bringt. Die Ausspüleeffektivität bleibt hier fast konstant. Sie nähert sich asymptotisch an die 100 %-Grenze an. Theoretisch wird das Injektionsgut erst nach einem unendlich großen Aufwand an Spülmedium ganz und gar aus der Probenschleife verdrängt. Bei anderen Objekten mit rohrartiger Aushöhlung ist der Sachverhalt entsprechend.

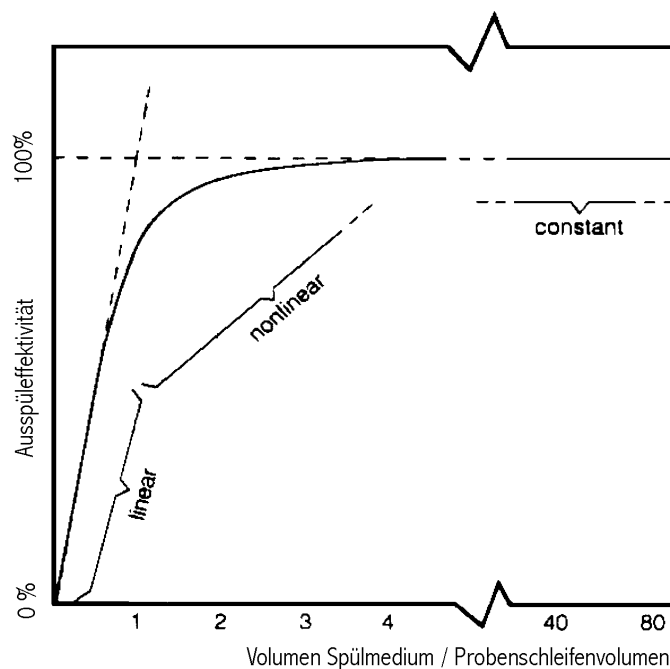


Abbildung III.16: Effektivität des Ausspülens einer Probenschleife in Abhängigkeit vom aufgewendeten Volumen an Spülmedium [468].

Um möglichst vollständig nach der hier behandelten Methode in den Autoklaven zu injizieren, ist es nach dem dargestellten Sachverhalt notwendig, mit ausreichend viel komprimiertem Kohlendioxid zu spülen. Neben dem Volumen des Zuleitungssystems wird stets auch das der Probenschleife einkalkuliert. Ein Spülen mit möglichst viel Kohlendioxid wäre im Sinne einer quantitativen Injektion zu bevorzugen, wenn damit nicht auch Nachteile verbunden wären. Der Wichtigste ist der, daß durch das Zudosieren von Kohlendioxid und Injektionsgut der Druck im Autoklaven steigt. Bedingt durch die technischen Grenzen der verwendeten Gerätschaften im Autoklavendruckbereich und durch die Dimensionierung der dortigen Berstsicherung sind einem gründlichsten Hineinspülen des Injektionsgutes in den Druckbehälter Grenzen gesetzt. Ab einer gewissen Höhe des Drucks im Autoklaven ist eine vollständige Injektion nach der hier behandelten Methode nicht mehr möglich, da sich sonst im Druckbehälter gefährlich hohe Drücke einstellen würden. Zudem kommt es durch den Anstieg von Druck und Dichte im Autoklaven zu einer deutlichen Veränderung der spektroskopischen Transmissionscharakteristik für Licht, das durch den Autoklaven gesendet wird. Ein vor einer Injektion angefertigtes Referenzspektrum wird als Vergleichsgrundlage für die Erstellung einer Kinetik in zunehmendem Maße weniger geeignet, je stärker sich die Reaktionsbedingungen im Druckbehälter durch die Injektion verändern.

Für die Art und Weise des Hineinspülens des Injektionsgutes aus der Probenschleife am Injektionsventil in den Druckbehälter muß demnach ein geeigneter Kompromiß eingegangen werden: Einerseits ist mit ausreichend viel Kohlendioxid zu spülen, so daß von der Vollständigkeit einer Injektion in guter Näherung ausgegangen werden kann. Andererseits soll aber auch nicht viel mehr Kohlendioxid als nötig in den Druckbehälter gepumpt werden, damit der Druck im Autoklaven nicht über Gebühr steigt und das Referenzspektrum einer Kinetik in seiner Gültigkeit nicht mehr als notwendig beeinträchtigt wird. Eine Beschränkung der zum Spülen verwendeten Kohlendioxidmenge kann auch dann unbedingt erforderlich sein, wenn innerhalb eines Experimentes mehrere Injektionen durchgeführt werden sollen.

Bei allen Injektionen, die nach der hier behandelten Methode erfolgten, wurde mit mindestens dem 3,5-fachen und höchstens dem 5-fachen des Volumens der benützten Probenschleife und des Zuleitungssystems (ca. 800 µL; siehe oben) mit Kohlendioxid gespült. Zum Beispiel wurden zum Injizieren des Inhalts einer 200 µL-Probenschleife in den Autoklaven mittels der HPLC-Pumpe wenigstens 3,5 mL und maximal 5 mL Kohlendioxid im „Dispense“-Modus gefördert. Meistens wurde mit der größtmöglichen Förderrate von 10 mL/min gepumpt, um die Injektion möglichst schnell ablaufen zu lassen. Ein Herabsetzen der Fördergeschwindigkeit ist sinnvoll, wenn durch eine Injektion das Erreichen einer an die Sicherheitsgrenze gehenden Druckhöhe zu erwarten ist. Der Experimentator kann so sicher gehen, daß er die HPLC-Pumpe noch rechtzeitig abschalten kann, bevor der Druck im Autoklaven zu groß wird. Für den Fall des Erreichens zu hoher Drücke durch die Injektion trotz aller getroffenen Vorsichtsmaßnahmen bieten die in den Autoklavendruckbereich integrierte Berstsicherung und der Luftthermostatschrank (siehe Punkt III.3.2) Schutz. Wegen der Fernbedienbarkeit der für die Versuchsdurchführung wichtigen Geräte im Inneren des Luftthermostaten kann der Thermostatschrank während eines Experiments ständig geschlossen gehalten werden. Dadurch sind eventuell auftretende Gefahren weitgehend entschärft. Eine automatische Selbstabschaltung der Kolbenpumpe M305 bei Erreichen gefährlich hoher Drücke kann durch die unter Punkt III.3.1.6.1 dargestellten Methoden noch verwirklicht werden.

Im folgenden seien anhand eines Beispiels die typischen Charakteristiken der Injektionsmethode des Ausspülens einer Probenschleife mit Kohlendioxid aus der Gasflasche vorgestellt: Abbildung III.17 zeigt die Druckverläufe des Autoklaven- und Vordruckbereichs zu einem Versuch, bei dem viermal in Folge injiziert wurde. Durch Abbildung III.18 sind die zugehörigen Temperaturen des Luftthermostaten und des Autoklaveninhalts dargestellt. Der Inhalt einer 500 µL-Probenschleife wurde durch die im „Dispense“-Modus arbeitende Kolbenpumpe M305 mit jeweils 5,0 mL Kohlendioxid bei einer Förderrate von 10 mL/min in den

Druckbehälter gespült. Die Probenschleife enthielt bei allen durchgeführten Injektionen eine Lösung ( $c < 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ )<sup>27</sup> von all-trans- $\beta$ -Carotin (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.02236) in Hexan (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.04368). Abbildung III.19 zeigt den Verlauf der Extinktion während des Experiments bei einer Wellenlänge von 436 nm. Vor Versuchsbeginn wurde der Druckbehälter bei einer Luftthermostaten temperatur von 40 °C thermostatisiert. Im Autoklaven wurde anschließend ein Druck von ca. 200 bar aufgebaut. Die Temperatur des Druckbehälters stabilisierte sich schließlich bei 40,4 °C. Über den gesamten folgenden Versuch hinweg wurde die Luftthermostaten temperatur konstant bei 40 °C gehalten. Vor der ersten Injektion wurde die Durchgängigkeit des Injektionsventils durch kurzes Aktivieren der HPLC-Pumpe getestet. In seltenen Fällen kommt es vor, daß aufgrund einer Verstopfung nicht durch das Injektionsventil gepumpt werden kann. Das Ventil stand bei dem Test in Beladestellung. Im Druckverlauf zum Autoklavendruckbereich in Abbildung III.17 ist er an einer kleinen Druckspitze zu erkennen. Die Kurve zur Temperatur im Autoklaven in Abbildung III.18 zeigt an gleicher Stelle einen kleinen Anstieg, bedingt durch die Druckerhöhung. Mit der folgenden Temperaturangleichung sank auch der Druck im Druckbehälter wieder ein wenig ab. Bei der ersten Injektion kam es durch das Fördern von 5,0 mL Kohlendioxid mittels der HPLC-Pumpe zu einem Druckanstieg im Autoklaven von 40 bar (siehe Abb. III.17). Die Kompression resultierte in einem Temperaturanstieg des Druckbehälterinhalts von 1,0 °C (siehe Abb. III.18). Innerhalb der folgenden 3,4 Minuten bis zur nächsten Injektion konnte die durch die Druckerhöhung entstandene Erwärmung fast gänzlich an das Edelstahlmaterial des Autoklaven abgegeben werden. Der Druck im Autoklaven sank dadurch wieder um 8 bar ab. Die folgenden drei Injektionen durch Pumpen von 5,0 mL Kohlendioxid mittels der HPLC-Pumpe führten aufgrund der zunehmenden Dichte des Druckbehälterinhalts zu anwachsenden Druckanstiegen. Bei der zweiten Injektion betrug die Drucksteigerung 47 bar, bei der dritten 54 bar und bei der vierten 62 bar. Der durch die Kompression bedingte kurzfristige Temperaturanstieg lag jedes Mal bei 0,9 °C. Die gegenüber der ersten Injektion leicht verminderten Temperatursteigerungen lassen sich dadurch erklären, daß jeweils noch eine Überlagerung mit dem noch nicht ganz abgeschlossenen Temperaturabfall zur vorangehenden Injektion bestand. In den Zeiten bis zur nächsten Injektion (2,8 min und 3,4 min) bzw. bis zum Ende des Versuchs (4,4 min) konnte der Druckbehälterinhalt jeweils seine durch die Drucksteigerung bewirkte Erwärmung fast gänzlich an das Edelstahlmaterial des Druckbehälters abgeben. Für den Druck im Autoklaven resultierten daraus Druckabfälle von 8 bar, 10 bar und 12 bar. Von der ersten Injektion an bis zur Beendigung des Versuchs kam es zu einer Drucksteigerung von 168 bar und zu einer Temperaturerhöhung von 0,2 °C im Autoklaven. Der Druck im Vordruckbereich wurde bei diesem Versuch nicht an die veränderten Bedingungen im Autoklaven angeglichen, da dies durch das Computerprogramm zum Zeitpunkt der Durchführung dieses Experiments noch nicht möglich war. In seiner aktuellen Version ermöglicht das Programm eine Anhebung des Vordrucks über den Druck des Autoklavendruckbereichs während eines laufenden Versuches. Da das pneumatisch betätigte Hauptventil (PV gemäß Tab. III.1) während des Experiments ständig geschlossen war, kann ein schleichender Druckausgleich durch die nicht gänzlich dichte Rückschlagsicherung (RV2 gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.5.2) vom Autoklavendruckbereich zum Vordruckbereich hin ausgeschlossen werden. Die im Anschluß an die Injektionen beobachteten Druckabfälle sind deswegen nur auf die korrespondierenden Temperaturangleichungen des gegenüber dem Druckbehältermaterial erwärmten Autoklaveninhalts und auf eine gewisse immer vorhandene Undichtigkeit im Autoklavendruckbereich zurückzuführen. Die Schwankungen des Drucks im Vordruckbereich erklären sich durch die abwechselnden Kühl- und Heizphasen des Luftthermostaten (siehe hierzu auch die Punkte III.3.1.5.3 und III.3.2).

<sup>27</sup> Die ursprünglich eingestellte Konzentration der zu Testzwecken über einen längeren Zeitraum verwendeten Lösung verringerte sich durch einen Alterungsprozeß infolge Licht- und Sauerstoffeinwirkung.

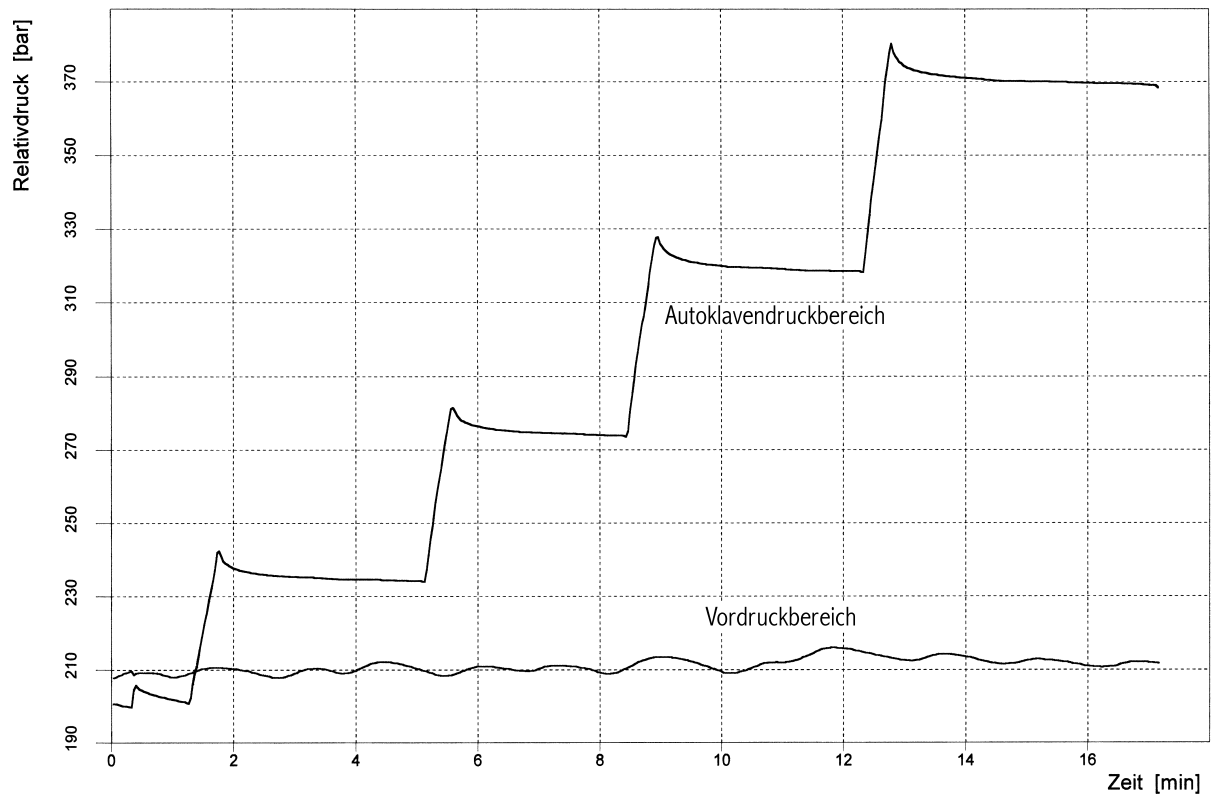


Abbildung III.17: Drücke relativ zum Atmosphärendruck im Autoklaven- und Vordruckbereich während des unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.

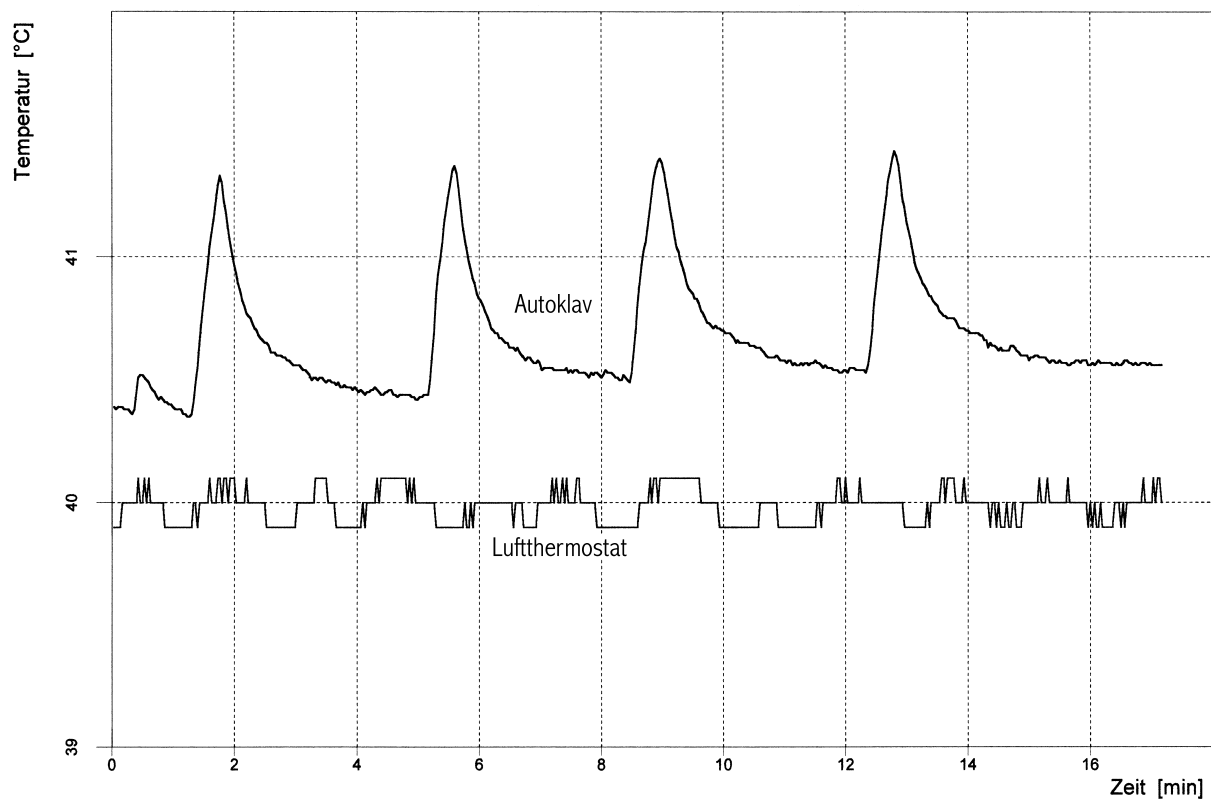


Abbildung III.18: Temperaturen von Luftthermostat und Autoklaveninhalt während des unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.

Den Verlauf der Extinktion während des Experiments bei einer Wellenlänge von 436 nm zeigt Abbildung III.19. All-trans- $\beta$ -Carotin hat unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei dieser Wellenlänge sein höchstes Absorptionsmaximum. Durch alle vier Injektionen bildeten sich etwa gleich hohe stufenförmige Anstiege der Extinktionskurve aus. In der auf eine Injektion folgenden Zeit ist jeweils ein leichtes Absinken der Absorption zu beobachten. Dies kann auf zweierlei Art und Weise erklärt werden: Zum einen ist eine absolute Dichtigkeit des Autoklavendruckbereiches nie gegeben. Mit dem Entweichen von Kohlendioxid kommt es gleichzeitig auch immer zum Verlust von gelösten Substanzen. Durch das Vorliegen von geringen Undichtigkeiten kommt es so zu einer geringen Konzentrationsabnahme bezüglich  $\beta$ -Carotin und damit verbunden zu einem Abfall der beobachteten Extinktion. Zum anderen ist es denkbar, daß sich im Anschluß an eine Injektion im Bereich der Höhe der Sichtfenster kurzfristig eine lokal gegenüber der Durchschnittskonzentration angehobene Konzentration an Injektionsgut ergibt und daß sich eine ausgeglichene Verteilung des  $\beta$ -Carotins über alle Bereiche des Autoklaveninneren erst nach einiger Zeit einstellt. Während des hier beschriebenen Versuches erfolgte ein Rühren des Autoklaveninhalts nur durch einen Rührfisch auf dem Druckbehälterboden, der durch einen Magnetprüher mit mittlerer Geschwindigkeit angetrieben wurde (siehe Punkt III.3.1.1.1.6). Auf einen Einsatz des leistungsstärkeren druckfest gekapselten Prühers (siehe Punkt III.3.1.1.1.3.2) im Druckbehälterdeckel wurde verzichtet, da durch ihn leicht Störungen (z. B. Kavitation) verursacht werden, die eine optische Meßdatenerfassung in ihrer Qualität beeinträchtigen. Er ist besser dafür geeignet größere Tensidmengen in Lösung zu bringen. An den Druckbehälter schließen sich im übrigen noch die Rohre und Gerätschaften des Autoklavendruckbereiches an. In ihrem Inneren kann sich die farbige chemische Verbindung nur auf dem Wege der Diffusion gleichmäßig ausbreiten. Keine der gegebenen Rührmöglichkeiten kann eine gleichmäßige Verteilung des  $\beta$ -Carotins über den gesamten Autoklavendruckbereich bis in diese entlegenen Gebiete hinein deutlich beschleunigen. Die langsame Ausbreitung des  $\beta$ -Carotins im Autoklavendruckbereich bis zum Erreichen einer Ausgleichskonzentration führt zur Detektion sinkender Extinktionen im Anschluß an die starke Extinktionssteigerung direkt nach einer Injektion.

Um die aus den vier Injektionen resultierenden Stufen in der Extinktionskurve in ihrer Höhe miteinander vergleichen zu können, wird folgendes Verfahren zur Bestimmung einer charakteristischen ersten Extinktionszunahme  $\Delta E$  gewählt: Durch die waagerechten und/oder leicht abfallenden Bereiche der Extinktionskurve werden Bestgeraden gelegt und durch die Punkte des ersten Einsetzens starker injektionsbedingter Extinktionssteigerungen Senkrechten. Die charakteristischen ersten Extinktionszunahmen  $\Delta E$  ergeben sich aus den Abständen der beiden Schnittpunkte auf den Senkrechten, die sich jeweils mit den beiden Bestgeraden der benachbarten flach verlaufenden Bereiche ergeben.

Durch Anwendung dieses Verfahrens können mit einer graphischen Auswertung aus der Extinktionskurve zu dem durchgeführten Versuch charakteristische erste Extinktionszunahmen  $\Delta E$  ermittelt werden, die in sehr guter Weise miteinander übereinstimmen (siehe Abb. III.19). Rechnerisch ergibt sich eine mittlere charakteristische erste Extinktionszunahme  $\overline{\Delta E}$  von 0,138. Die Werte von  $\Delta E$  bezüglich der einzelnen Injektionen weichen dabei um nicht mehr als um 3,6 % von diesem Mittelwert ab. Es läßt sich daraus folgern, daß mit der Methode des Ausspülens einer mit Injektionsgut beschickten Probenschleife durch Kohlendioxid reproduzierbar quantitative Injektionen in den Druckbehälter hinein möglich sind.

Ein weiterer sehr gewichtiger Vorteil der hier diskutierten Injektionsmethode ist, daß sie mit den zur Verfügung stehenden Geräten apparativ störungsfrei angewendet werden kann. Aus diesem Grund ist diese Methode des Injizierens in den aktuellen Versuchsaufbau integriert.

Nachteile des Verfahrens sind, daß es durch Injektionen zu Veränderungen der Druck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven kommt. Es müssen große Steigerungen des

Drucks und kleinere der Temperatur hingenommen werden. In der auf eine Injektion folgenden Zeit kommt es des weiteren durch die Temperaturangleichung des gegenüber dem Autoklavenmaterial erwärmten Druckbehälterinhalts zu Erniedrigungen von Druck und Temperatur im Druckbehälter. Einen Reaktionsablauf unter ganz bestimmten ausgewählten Bedingungen zu untersuchen, ist kaum möglich. Messungen müssen bei den sich ergebenden Drücken und Temperaturen erfolgen. Letztere können innerhalb eines gewissen Rahmens bei gleichen Experimentierbedingungen jedoch immer wieder reproduziert werden. Ansonsten ist es als nachteilig zu bewerten, daß es durch die Veränderungen der Druck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven bei einer Injektion auch zu gewissen Veränderungen der optischen Transmissionscharakteristik des Druckbehälters mit seinem Inhalt kommt. Ein Referenzspektrum, das für die Untersuchung einer Kinetik vor einer Injektion aufgenommen wird, wird als Vergleichsgrundlage für die Erstellung einer Kinetik in zunehmendem Maße weniger geeignet, je stärker sich die Reaktionsbedingungen im Autoklaven durch die Injektion verändern. Aus diesem Grund muß darauf geachtet werden, daß der Inhalt einer Probenschleife gerade mit so wenig Kohlendioxid wie nötig in den Druckbehälter gespült wird. Der mit einer Injektion verbundene Druckanstieg ist auch mit dem Nachteil einer Sicherheitsproblematik verbunden. Bei unaufmerksamen Arbeiten des Experimentators kann es durch ein Injizieren in diesem Versuchsaufbau schnell zum Entstehen eines zu großen Druckes im Autoklaven druckbereich kommen. Letzteres könnte durch das Einrichten einer automatischen Selbstabschaltung der HPLC-Pumpe bei Überschreiten einer vorgegebenen Druckgrenze verhindert werden (Automatisierungsmethoden: siehe Punkt III.3.1.6.1). Für den Fall, daß für die Druckapparatur ein neuer Druckbehälter mit kleinerem Volumen gebaut wird, sei angemerkt, daß wegen der Volumensreduzierung bei Injektionen nach der unter diesem Punkt behandelten Methode noch größere Drucksteigerungen zu erwarten sind.

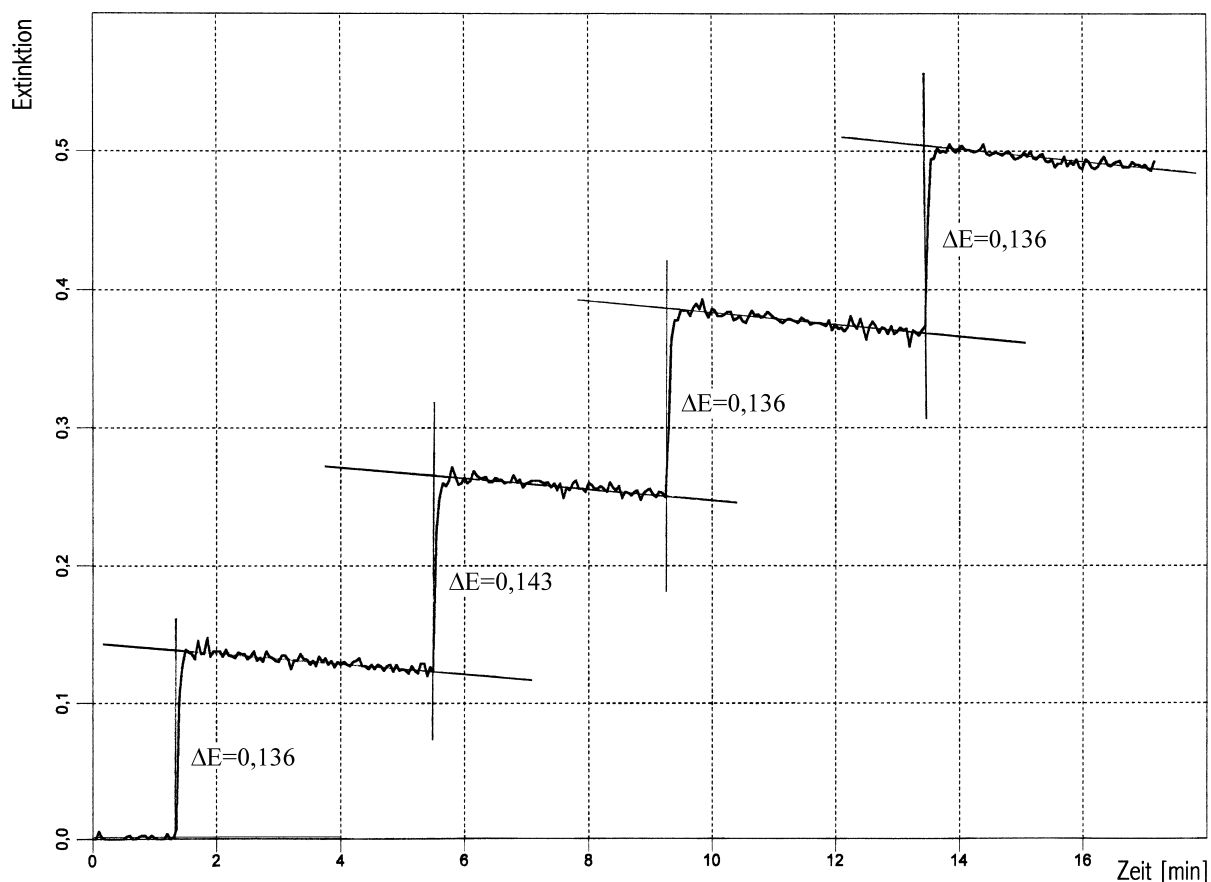


Abbildung III.19: Extinktionsverlauf bei 436 nm während des unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.

## III.3.1.6.1.2 Probenschleifenausspülung durch Umwälzen des Autoklaveninhalts

Eine andere Methode, in den unter Druck stehenden Autoklaven hinein zu injizieren ist es, eine am elektrisch betätigten Injektionsventil (EI in Abb. III.2) angebrachte Probenschleife unter Umwälzen des Autoklaveninhalts durch eine HPLC-Pumpe (P2a und P2b in Abb. III.2) auszuspülen (Apparaturaufbau 2; siehe Punkt III.1). Da das Spülmedium bei diesem Verfahren nicht von außerhalb zugeführt, sondern dem Druckbehälter entnommen wird, kommt es hier durch Injektionen nicht zu bedeutenden Veränderungen der Druck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven so wie beim Injizieren unter Ausspülen einer Probenschleife durch Kohlendioxid aus der Gasflasche (siehe Punkt III.3.1.6.1.1). Es wurden zwei verschiedene HPLC-Pumpen (Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson und WellChrom Micro-Star K-120-Pumpe der Firma Knauer) für den Einsatz in diesem Apparaturaufbau getestet. Die prinzipiell bessere Injektionsmethode der Probenschleifenausspülung durch Umwälzen des Autoklaveninhalts wird einerseits wegen technischer Probleme und andererseits aus finanziellen Gründen im aktuellen Apparaturaufbau gegenwärtig nicht angewendet (siehe die zu diesem Punkt gehörenden beiden Unterpunkte). Es sei anempfohlen, die Realisierung dieser Injektionsmethode in apparativ störungsfreier Weise weiter zu verfolgen, zumal sich auch eine zusätzliche Experimentiermöglichkeit eröffnet.

So sollte es grundsätzlich möglich sein, nicht nur Injektionen durchzuführen, sondern auch Proben aus dem unter Druck stehenden Autoklaven zu entnehmen, wenn die Druckapparatur entsprechend der unter diesem Punkt diskutierten Art und Weise aufgebaut ist. Hierfür muß mittels einer HPLC-Pumpe Autoklaveninhalt in eine am elektrisch betätigten Injektionsventil (EI in Abb. III.2) angebrachte Probenschleife eingespült werden. Während die beiden Ventile (AV5 und AV6 in Abb. III.2) an den durch die Luftthermostatenwand geführten Kapillaren geschlossen sind, ist anschließend das Injektionsventil in Beladestellung zu bringen. Im Folgenden ist das Ventil (AV6 in Abb. III.2) am unteren Zapfen der an der Thermostaten-schrankwand angebrachten Halterungsvorrichtung (30 in Abb. III.36), das mit einer Dosierspindel versehen ist, vorsichtig zu öffnen, wenn zum Aufnehmen der Probe aus dem Autoklaven alles vorbereitet ist. Über ein kurzes Kapillarstück, das durch den Deckel eines zugeschraubten Gefäßes geführt ist, kann der unter Druck stehende Inhalt der Probenschleife in das verwendete Auffanggefäß langsam eingelassen werden. Um Vollständigkeit für die Probenahme zu gewährleisten, muß die Probenschleife und das damit in Verbindung stehende Kapillarsystem anschließend noch mit einer geeigneten Flüssigkeit ausgespült werden. Hierfür ist das andere Ventil (AV5 in Abb. III.2) an der Halterungsvorrichtung (30 in Abb. III.36) an der Thermostaten-schrankwand zu öffnen, und es muß mittels einer Spritze ausreichend viel Flüssigkeit bis ins Auffanggefäß hinein gedrückt werden. Bislang wurde an der aufgebauten Druckapparatur das Entnehmen von Proben aus dem unter Druck stehenden Autoklaven nicht getestet, so daß des weiteren keine praktischen Erfahrungswerte vorliegen.

Pumpenköpfe von HPLC-Pumpen sind dafür gebaut, gegen Drücke auf der Auslaßseite anzupumpen. Bei einer standardmäßigen Verwendung wird das zu pumpende Medium auf der Einlaßseite unter Atmosphärendruck angesaugt. Es bedarf einer gewissen Druckdifferenz zwischen Ein- und Auslaßseite, damit die in den Pumpenkopf eingebauten Rückschlagventile gut funktionieren. Ist der Druckunterschied zu gering, so wird die zu fördernde Flüssigkeit infolgedessen durch die Bewegung des oder der Kolben des Pumpenkopfes nur in unzureichendem Maße gepumpt. Beim Umwälzen des Inhalts des Druckbehälters zum Zwecke des Injizierens oder Probenehmens sind die Druckverhältnisse auf der Ein- und auf der Auslaßseite des Pumpenkopfes dieselben. Ein Pumpen des Autoklaveninhalts ist deshalb nur möglich, wenn das Funktionieren der Rückschlagventile des Pumpenkopfes auf andere Art und Weise gewährleistet wird. Es ist wichtig, daß die Kapillare, die an der Auslaßseite angeschlossen ist, einen geringeren Innendurchmesser besitzt, als die an der Einlaßseite. In einer Ansaugphase kann dann vom Einlaß her leichter Medium einströmen als vom Auslaß, wenn das Rück-



schlagventil auf der Auslaßseite nicht geschlossen werden sollte. Bei einer beginnenden Förderphase strömt zunächst wieder mehr Medium durch das Rückschlagventil am Einlaß, da der Innendurchmesser der angeschlossenen Kapillare hier größer ist. Dies bewirkt, daß das Rückschlagventil an der Einlaßseite sehr schnell geschlossen wird und daß das zu fördernde Medium anschließend auf der Auslaßseite aus dem Pumpenkopf hinausgedrückt wird. Befindet sich am Auslaß eine Kapillare, die den gleichen Innendurchmesser wie die am Einlaß hat, dann kann es sein, daß über die gesamte Dauer der Förderphase der Strom des Mediums durch das Rückschlagventil auf der Einlaßseite zu schwach ist, um ein Schließen zu bewirken. Der Grund hierfür ist, daß über eine gesamte Förderphase hinweg zu viel Medium vor Ansprechen des Einlaßventils auf der Auslaßseite austreten kann. Wird auf die Verwendung von Kapillaren mit geeigneten Innendurchmessern geachtet, dann kann dieses Problem jedoch weitgehend ausgeschaltet werden.

#### III.3.1.6.1.2.1 Verwendung einer Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson

Die Kolbenpumpe M305 (P2a und P2b in Abb. III.2) der Firma Gilson wurde für die Druckapparatur erworben, um mit ihr durch Ausspülen einer Probenschleife am elektrisch betätigten Injektionsventil (EI in Abb. III.2) unter Umwälzen des Autoklaveninhalts in den Druckbehälter zu injizieren (Apparaturaufbau 2; siehe Punkt III.1). Nach den Ausführungen des Vertreters der Vertreiberfirma (Firma ABIMED Analysen-Technik GmbH, Langenfeld) durfte damit gerechnet werden, daß die HPLC-Pumpe auch bei den höchsten in der Druckapparatur erlaubten Drücken den an sie gestellten Anforderungen beim Umpumpen des Autoklaveninhalts gewachsen ist.

Das Fördern des Druckbehälterinhalts durch den Pumpenkopf der HPLC-Pumpe sollte innerhalb des Thermostatschranke erfolgen. Würde das Druckbehältermedium mittels Kapillaren durch eine Wand des Luftthermostaten nach draußen geführt und dort gepumpt, so könnte es hier wegen der fehlenden Thermostatisierung zum Ausfällen von in Kohlendioxid gelösten Stoffen kommen.

Ein Positionieren der Kolbenpumpe M305 im Originalzustand innerhalb des Luftthermostaten brächte jedoch verschiedene Probleme mit sich: Zum einen könnte die HPLC-Pumpe nicht ohne Öffnen des Luftthermostaten bedient werden. Aus Sicherheitsgründen soll der Thermostatschrank aber während eines Experiments nicht geöffnet werden müssen. Daher wäre es unumgänglich, den technischen und finanziellen Aufwand zu betreiben, die HPLC-Pumpe auf herkömmliche Weise fernbedienbar zu machen (Automatisierungsmethoden: siehe Punkt III.3.1.6.1). Zum anderen ist die Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson, gemessen an den Platzverhältnissen innerhalb des Luftthermostaten, sehr sperrig. Mit ihren Abmessungen von 33 cm Breite, 15 cm Höhe und 33 cm Tiefe ist sie im Thermostatschrank kaum unterzubringen. Des weiteren wäre die Elektronik der HPLC-Pumpe innerhalb des Luftthermostaten Temperaturen bis zu 60 °C ausgesetzt und könnte dadurch Schaden nehmen.

Um ein Pumpen im Thermostatschrank bei gleichzeitiger Bedienbarkeit der HPLC-Pumpe ohne Öffnen des Luftthermostaten zu ermöglichen, um die Elektronik des Geräts vor zu hohen Temperaturen zu schützen und um den räumlichen Gegebenheiten im Thermostatschrank gerecht zu werden, wurde die Kolbenpumpe M305 einer besonderen Umbaumaßnahme unterzogen.

Ihre Pumpenmotoreinheit wurde aus dem Originalgehäuse herausgenommen und in ein eigenes, kleineres Gehäuse aus Stahlblech (Typ BG 4; Art.-Nr.: 70 H 643; Breite 15 cm, Höhe 15 cm, Tiefe 20 cm) der Firma Bürklin (München) nach entsprechenden Anpassungsarbeiten eingesetzt. Es wurde dabei darauf geachtet, daß der Pumpenmotor wie in der originalen Einbauweise unten durch ein Loch im Boden des auf Gummifüßchen stehenden Gehäuses etwas nach draußen ragt, um eine Luftkühlung in ähnlicher Weise zu gewährleisten. An der

Gehäuserückseite wurden zwei Stecker für zwei Verbindungskabel angebracht, welche für die Kommunikation zwischen der elektronischen Steuerung im Originalgehäuse und der Pumpenmotoreinheit notwendig sind und welche die Energieversorgung des ausgelagerten Motors gewährleisten.

Für die im ursprünglichen Gehäuse entstandenen Öffnungen wurden Bauteile angefertigt, die ein Verschließen auf geeignete Weise ermöglichen, so daß nicht ins Innere des Gerätes gegriffen werden kann. Für das Loch im Boden des Gehäuses, das im originalen Zustand des Gerätes eine ausreichende Kühlung des Pumpenmotors gewährleistet, wurde ein Abdeckgitter angefertigt. Die große frontseitige Öffnung, die durch das Entfernen der Pumpenmotoreinheit aus dem Gerät entsteht, kann durch eine speziell angepaßte Aluminiumplatte verschlossen werden. In letztere sind zwei Stecker für den Anschluß der beiden notwendigen Verbindungskabel eingebracht. Die für den Umbau erforderlichen Arbeiten an den beiden Gehäusen wurden durch die der Chemiefakultät der Universität Regensburg zugeteilten Werkstätten der Feinmechanik und Elektronik ausgeführt.

Durch den Technischen Service der Firma Abimed (Langenfeld) wurden die beiden Verbindungskabel ausgesucht und mit Steckern bestückt. Mit einer Länge von ca. 80 cm ist das Maximum einer möglichen Kabellänge ausgeschöpft. Durch noch längere Kabelstränge können die elektronische Steuerung im Originalgehäuse der HPLC-Pumpe und die Pumpenmotoreinheit nach Ansicht des Technischen Service der Firma Abimed aus elektrotechnischen Gründen nicht mehr voneinander getrennt werden. Die realisierte Länge der Kabel genügt jedoch, um die auf einem Regal neben dem Thermostatschrank stehende Steuerungseinheit (P2a in Abb. III.2) mit der Pumpenmotoreinheit (P2b in Abb. III.2) im Luftthermostaten zu verbinden. Das Gehäuse mit dem Pumpenmotor ist zusammen mit dem elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.2) auf einer Erweiterungsplattform (13 in den Abbn. III.5 und III.6) des im Thermostatschrank stehenden Montagegestells (siehe Punkt III.3.1.1.3.1) für die Druckapparatur aufgestellt. Die beiden Verbindungskabel wurden durch einseitiges Öffnen und Schließen der Lötverbindungen an den Steckern fest in die Rückwand des Thermostatschranks integriert, nachdem dort an den entsprechenden Stellen geeignete Löcher angebracht worden waren. Die momentan nicht bestehende Zerlegung der Kolbenpumpe M305 in zwei Funktionseinheiten kann jederzeit wiederhergestellt und dann erneut rückgängig gemacht werden. Bei den an der HPLC-Pumpe vorgenommenen Arbeiten wurde stets auf eine mögliche Reversibilität der Gerätezerlegung geachtet.

Die Entnahme von Autoklaveninhalt zum Zwecke des Umwälzens kann bei Verwendung der HPLC-Pumpe der Firma Gilson auf folgende Art und Weise erfolgen: An einen der rückwärtigen Hochdruckverschraubungsanschlüsse am dickwandigen Hohlzylinder (siehe die Abbn. VII.6 und VII.10) wird ein kurzes und in günstiger Weise gebogenes Stück eines 1/4"-Hochdruckrohres (Firma Sitec; Art.-Nr.: 730.2340, ID=2,4 mm) angeschraubt. Aus Gründen der räumlichen Orientierung ist der linke hintere Hochdruckverschraubungsanschluß zur Entnahme von Autoklaveninhalt besser geeignet als der rechte. Mit Hilfe einer geraden Reduzierverschraubung (Firma Swagelok; Art.-Nr.: SS-400-6-2) erfolgt ein Übergang vom wenige Zentimeter langen 1/4"-Hochdruckrohr auf eine 1/8"-Kapillare (Firma Abimed; Art.-Nr.: 34176, ID=2,1 mm). Letztere kann durch die hintere Bohrung der linken seitlichen Halterungsvorrichtung (4 in Abb. III.5) am Montagegestell (siehe Punkt III.3.1.1.3.1) geführt werden. Sie muß dann in ihrem Verlauf nicht unnötig gebogen werden. Die 1/8"-Kapillare führt zu einem Hochdruck-In-line-Filter (IF in Abb. III.2) mit zwei Anschlüssen für 1/8"-Kapillaren. Der Filter (Firma Abimed; Art.-Nr.: 34177) ist mit einer auswechselbaren Fritte der Porengröße 0,5 µm ausgestattet. Seine Aufgabe ist es zu verhindern, daß im Autoklaven eventuell vorhandene feste Schwebstoffe in den Pumpenkopf der HPLC-Pumpe gelangen und dort Beschädigungen verursachen können. Vom Hochdruck-In-line-Filter aus führt eine weitere 1/8"-Kapillare zu einem speziellen druckdichten 1/8"-Anschluß (Firma

Abimed; Art.-Nr.: 34120135) aus Edelstahl auf der Einlaßseite des Pumpenkopfes der HPLC-Pumpe. Die Erweiterungsplattform (13 in den Abbn. III.5 und III.6) des Montagegestells, auf der die Pumpenmotoreinheit (P2b in Abb. III.2) steht, besitzt an geeigneter Stelle eine Bohrung, die es zuläßt, die 1/8"-Kapillare senkrecht von unten an den Pumpenkopfeinlaß heranzuführen. Sie muß somit nicht gebogen und länger als unbedingt nötig gemacht werden.

Die Rückführung des entnommenen Autoklaveninhalts in den Druckbehälter erfolgt auf gleiche Weise wie im Apparaturaufbau für das Injizieren durch Ausspülen einer Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.1) mit Kohlendioxid aus der Gasflasche (GF in Abb. III.1): Vom Auslaß des Pumpenkopfes der HPLC-Pumpe gelangt der geförderte Autoklaveninhalt über eine 1/16"-Kapillare (Firma Abimed; Art.-Nr.: 32743, ID = 0,5 mm) zum elektrisch betriebenen Injektionsventil, an dem eine Probenschleife angebracht ist. Vom Injektionsventil geht eine weitere 1/16"-Kapillare des gleichen Typs aus, die durch eine gerade Reduzierschraubung (Firma Swagelok; Art.-Nr.: SS-400-6-2) an ein 1/4"-Hochdruckrohr (Firma Sitec; Art.-Nr.: 730.2340, ID=2,4 mm) adaptiert ist. Letzteres ist an den linken vorderen Hochdruckverschraubungsanschluß des Autoklavendeckels (siehe die Abbn. VII.13 und VII.15) angeschraubt.

Es stellte sich heraus, daß das Umwälzen des Autoklaveninhalts mittels der Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson oberhalb eines Drucks von ca. 150 bar mit großen technischen Problemen verbunden ist. In den Arbeitsphasen, in denen der Kolben der Einkolbenpumpe durch ihre rotierende Exzentrerscheibe nach vorne bewegt wird (Förderphasen), um das im Pumpenkopf enthaltene Medium zum Auslaß hinauszudrücken, treten keine Schwierigkeiten auf. Beim Zurücknehmen des Kolbens (Ansaugphase) kommt es jedoch zu erheblichen Funktionsstörungen. Der hohe Druck auf der Einlaßseite des Pumpenkopfes drückt den Kolben so schnell und mit so großer Gewalt zurück, daß dadurch sogar die an dieser Stelle flacher verlaufende Exzentrerscheibe etwas aus ihrer aktuellen Stellung gedrückt wird. Dies bringt die Pumpe aus dem Takt, und es treten elektronische Störungen auf, die zu einer Selbstabschaltung des Gerätes führen. Prinzipiell ist es möglich, auch bei Drücken, bei denen die Kolbenpumpe M305 in ihrer Funktion gestört ist, unter Umwälzen des Autoklaveninhalts zu injizieren. Die HPLC-Pumpe muß hierbei nach jeder Selbstabschaltung wieder eingeschaltet werden. Mindestens ein Kolbenhub kann immer durchgeführt werden, da in der Förderphase nie technische Probleme auftreten und die Pumpe stets mit diesem Arbeitsschritt zu pumpen beginnt. Allerdings muß in dieser Betriebsweise mit einer deutlich reduzierten Gesamtnutzungsdauer der Kolbenpumpe M305 aufgrund erhöhten Verschleißes gerechnet werden.

Die zur Verfügung stehende HPLC-Pumpe der Firma Gilson verfügt über keinen Pulsationsdämpfer und pumpt außerdem nur mit Hilfe eines einzigen Kolbens. Beim Umwälzen des Druckbehälterinhalts sind deswegen geringe Druckschwankungen im Autoklavendruckbereich zu beobachten. Wegen des relativ großen Volumens des Druckbehälters von 100 mL fallen die Druckschwankungen jedoch sehr klein aus. Bei einem Experiment, das bei einer Autoklaventemperatur von 40 °C und einem Druck von 283 bar durchgeführt wurde, wurden Druckschwankungen im Autoklavendruckbereich von  $\pm 0,2$  bar beobachtet. Diese geringe Pulsation bereitet beim Experimentieren mit der Druckapparatur in keinerlei Hinsicht Probleme. Beim Erwerb der HPLC-Pumpe wurde bewußt auf die Ausstattung mit einem Pulsationsdämpfer verzichtet, da dieser ein relativ großes Totvolumen besitzt, in dem sich im Laufe der Zeit Verunreinigungen ablagern könnten. Sollte für die Druckapparatur ein neuer Druckbehälter mit kleinerem Volumen gebaut werden, so ist wegen der Volumensreduzierung mit etwas größeren Druckschwankungen während des Umpumpens mit der Kolbenpumpe M305 zu rechnen.

Bei einem Druck von ca. 300 bar und einer Thermostatisierung von 40 °C wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem dreimal in Folge mit der Kolbenpumpe M305 unter Umwälzen des Autoklaveninhalts in den Druckbehälter injiziert wurde. Der Inhalt einer 1000 µL-Probenschleife wurde durch die im „Flow“-Modus arbeitende HPLC-Pumpe in den

Druckbehälter gespült. Um die Pumpe zu schonen, wurde nur eine Flußrate von 5 mL/min eingestellt. Sie lief auch nicht über die gesamte Zeit des 9 Minuten dauernden Experiments hinweg, sondern wurde nur jeweils für die einzelnen Injektionen in Aktivität versetzt. Nach ca. 1 ½ Minuten schaltete sie sich stets selbst wieder ab. Die Probenschleife enthielt bei allen durchgeführten Injektionen eine Lösung ( $c < 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ )<sup>28</sup> von all-trans- $\beta$ -Carotin (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.02236) in Hexan (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.04368). Abbildung III.20 zeigt den Verlauf der Extinktion während des Experiments bei einer Wellenlänge von 436 nm. All-trans- $\beta$ -Carotin hat unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei dieser Wellenlänge sein höchstes Absorptionsmaximum. Während des gesamten Experiments wurde mittels eines Rührfischs und eines Magnetrührers (siehe Punkt III.3.1.1.6) am Boden der Druckbehälterkammer mit mittlerer Geschwindigkeit gerührt.

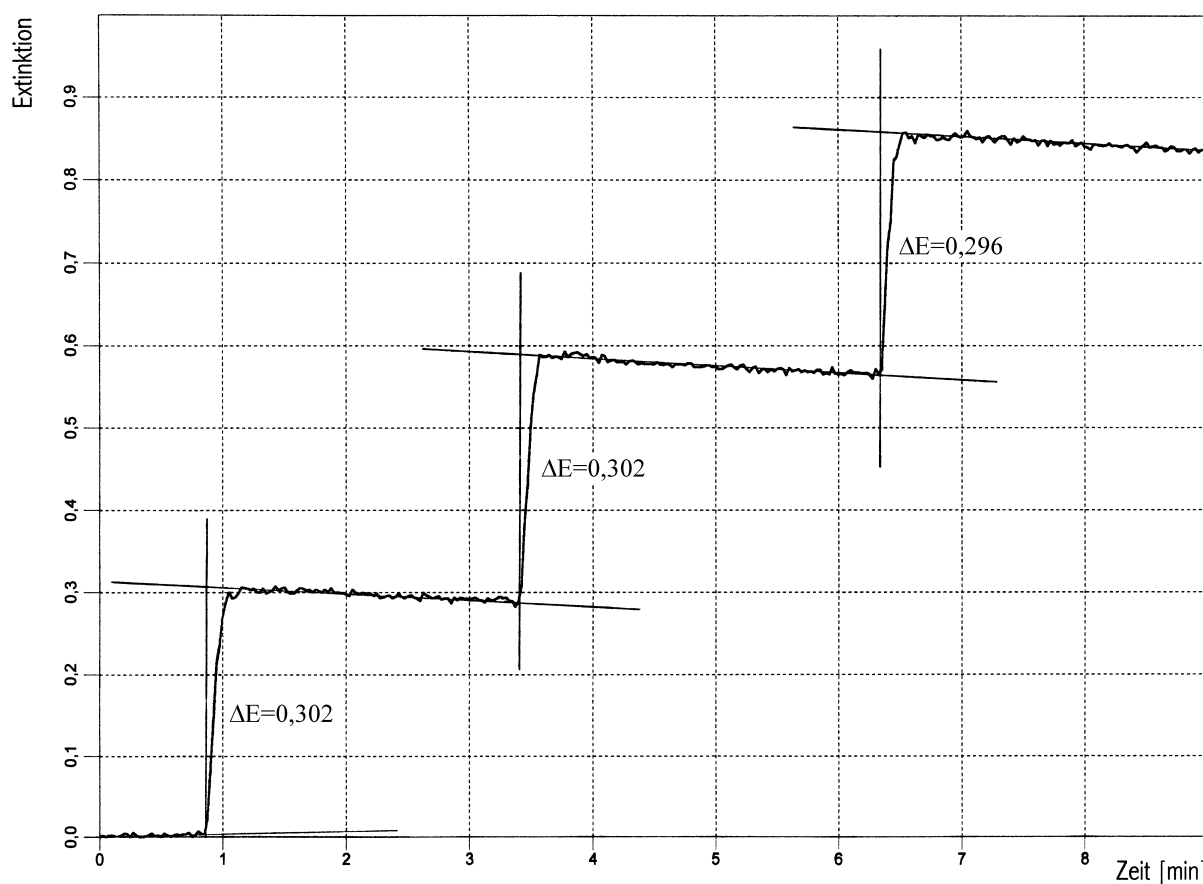


Abbildung III.20: Extinktionsverlauf bei 436 nm während des unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.

Durch die drei Injektionen bildeten sich fast vollkommen gleich hohe stufenförmige Anstiege in der Extinktionskurve aus. In der auf eine Injektion folgenden Zeit ist jeweils ein leichtes Absinken der Absorption zu beobachten. Wie schon unter Punkt III.3.1.6.1.1 dargestellt, kann dies auf eine gewisse immer vorhandene Undichtigkeit der Druckapparatur und auf eine allmählich sich einstellende gleichmäßige Verteilung des  $\beta$ -Carotin bis in die entlegensten Winkel des Autoklavendruckbereiches hinein zurückgeführt werden. Um die aus den drei Injektionen resultierenden Stufen in der Extinktionskurve in ihrer Höhe miteinander vergleichen zu

<sup>28</sup> Die ursprünglich eingestellte Konzentration der zu Testzwecken über einen längeren Zeitraum verwendeten Lösung verringerte sich durch einen Alterungsprozeß infolge Licht- und Sauerstoffeinwirkung.

können, wurden charakteristische ersten Extinktionszunahme  $\Delta E$  nach dem unter Punkt III.3.1.6.1.1 bereits erläuterten Verfahren durch eine graphische Auswertung bestimmt. Die ermittelten Werte stimmen in sehr guter Weise miteinander überein (siehe Abb. III.20). Es ergibt sich eine mittlere charakteristische erste Extinktionszunahme  $\Delta \bar{E}$  von 0,300. Die Werte von  $\Delta E$  bezüglich der einzelnen Injektionen weichen dabei um höchstens 1,3 % von diesem Mittelwert ab. Daraus läßt sich folgern, daß mit der Methode des Ausspülens einer mit Injektionsgut beschickten Probenschleife durch Umwälzen des Autoklaveninhalts reproduzierbar quantitative Injektionen in den Druckbehälter hinein möglich sind, so wie mit der unter Punkt III.3.1.6.1.1 diskutierten Injektionsmethode.

Der große Vorteil des hier behandelten Verfahrens ist, daß sich durch eine Injektion die Druck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven fast überhaupt nicht verändern. Graphiken zu Druck und Temperatur im Druckbehälter während des Injizierens unter Umwälzen des Autoklaveninhalts durch eine HPLC-Pumpe sind unter Punkt III.3.1.6.1.2.2 gegeben (siehe die Abbn. III.21 und III.22). Die zu obigem Versuch gehörenden Druck- und Temperaturverläufe weisen vom Prinzip her zu diesen Graphiken nur dahingehend einen Unterschied auf, daß während der Aktivität der Kolbenpumpe M305 geringe Druckschwankungen (siehe oben) im Autoklavendruckbereich zu beobachten sind. Das Konstantbleiben der Druck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven beim Injizieren bringt folgende Vorzüge mit sich: Zum einen kommt es durch eine Injektion nicht zu durch Druck oder Temperatur bedingten Veränderungen der optischen Transmissionscharakteristik des Druckbehälters mit seinem Inhalt. Ein Referenzspektrum, das für die Untersuchung einer Kinetik vor einer Injektion aufgenommen wird, ist als Vergleichsgrundlage für die Erstellung einer Kinetik somit stets optimal geeignet. Zum anderen können Reaktionsverläufe leicht unter ganz bestimmten ausgewählten Bedingungen untersucht werden. Es genügt, diese vor der spektroskopischen Untersuchung im Druckbehälter einzustellen. Des weiteren ergibt sich wegen des konstant bleibenden Drucks beim Injizieren keine Sicherheitsproblematik.

Als Nachteil des Injektionsverfahrens mit Umwälzung des Autoklaveninhalts zur Ausspülung einer Probenschleife ist zu nennen, daß wegen der Entnahme des Spülmediums aus dem Druckbehälter ein Teil von bereits injiziertem Injektionsgut wieder aus dem Autoklaven herausgepumpt und in die Probenschleife zurückgeführt wird. Letztere kann demnach nicht ganz vollständig entleert werden. Nach längerem Umwälzen kommt es zu einer Angleichung der Konzentrationen an Injektionsgut in der Probenschleife und im Autoklaven. Wegen des großen Volumens des Druckbehälters kann die Menge von zurückgespültem Injektionsgut in den meisten Fällen als gering angesehen werden. Sind zur Auswertung eines Experiments sehr genaue Konzentrationsbetrachtungen erforderlich, so müssen die Volumina der Probenschleife und des zum Umwälzen des Autoklaveninhalts benützten Kapillarsystems zum Volumen des Druckbehälters hinzugerechnet werden, genauso wie die der weiteren Rohrverbindungen des Autoklavendruckbereichs.

Aufgrund ihrer vielen Vorzüge wäre die Injektionsmethode des Ausspülens einer Probenschleife durch Umwälzen des Autoklaveninhalts den beiden anderen getesteten Verfahren (Versuchsaufbau 1 und 3, siehe Punkt III.1; siehe auch die Punkte III.3.1.6.1.1 und III.3.1.6.2) auf jeden Fall vorzuziehen, wenn mit der zur Verfügung stehenden HPLC-Pumpe nicht so große technische Probleme auftreten würden. Bei einer dauerhaften Verwendung der Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson in dieser Betriebsweise bei Drücken oberhalb ca. 150 bar ist frühzeitig mit ihrem Unbrauchbarwerden zu rechnen. Das Arbeiten bei niedriger liegenden Drücken ist unbefriedigend, da sich die meisten Mikroemulsionen und mizellären Lösungen in überkritischem Kohlendioxid, die vornehmlich im Mittelpunkt des Interesses stehen, erst bei deutlich höheren Drücken bilden. Außerdem ist es unvermeidlich, daß eine Selbstabschaltung der HPLC-Pumpe auch das eine oder andere mal während einer Injektion erfolgt. Eine kinetische Untersuchung kann durch die daraus resultierende Verzögerung schwer beeinträchtigt werden.

### III.3.1.6.1.2.2 Verwendung einer Pumpe vom Typ WellChrom Micro-Star K-120 der Firma Knauer

Beim Injizieren in den unter Druck stehenden Autoklaven unter Ausspülen einer Proben-schleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.2) durch die Kolbenpumpe M305 (P2a und P2b in Abb. III.2) der Firma Gilson treten bei höheren Drücken große technische Probleme auf (siehe Punkt III.3.1.6.1.2.1). Es wurde daher ausprobiert, ob eine andere HPLC-Pumpe für diese Injektionsmethode besser geeignet ist.

Durch die Firma Wissenschaftliche Gerätebau Dr. Ing. Herbert Knauer GmbH (Berlin) wurde zu Testzwecken eine HPLC-Pumpe vom Typ WellChrom Micro-Star K-120 (Art.-Nr.: A41501) leihweise zur Verfügung gestellt. Das Gerät, das über einen Pumpenkopf mit zwei Kolben verfügt, ist für Betriebsdrücke bis maximal 400 bar geeignet und kann mit Flußraten bis zu 10 mL/min pumpen. In ihren Funktionen kann die HPLC-Pumpe über eine RS232-Schnittstelle direkt von einem Computer aus gesteuert werden. Mit ihren Abmessungen von 10,5 cm Breite, 10 cm Höhe und 18,5 cm Tiefe ist sie sehr klein. Zusammen mit anderen Geräten wird die HPLC-Pumpe in einer Gerätezusammenstellung verkauft, die von der Firma Knauer als „Das kleinste HPLC-System der Welt“ [471] bezeichnet wird.

Zu einem Funktionstest wurde die leihweise erhaltene Doppelkolbenpumpe folgendermaßen in die Druckapparatur integriert: Die Aufstellung der Pumpe erfolgte im Luftthermostaten neben dem elektrisch betriebenen Injektionsventil auf der Erweiterungsplattform (13 in den Abbn. III.5 und III.6) des Montagegestells für die Druckapparatur (siehe Punkt III.3.1.1.1.3.1). Zur Verbindung des Autoklaven mit dem Pumpenkopfeinlaß wurde am linken hinteren Hochdruckverschraubungsanschluß (siehe die Abbn. VII.6 und VII.10) des dickwandigen Hohlzylinders ein kurzes und in günstiger Weise gebogenes Stück eines 1/4"-Hochdruckrohres (Firma Sitec; Art.-Nr.: 730.2340, ID=2,4 mm) angeschraubt. Mit Hilfe einer geraden Reduzierschraubung (Firma Swagelok; Art.-Nr.: SS-400-6-1) wurde auf eine 1/16"-Kapillare (Firma Abimed; Art.-Nr.: 32743) mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm adaptiert. Da bei den wenigen durchführbaren Tests der leihweise erhaltenen HPLC-Pumpe keine eventuell schwerlöslichen Stoffe in den Druckbehälter eingesetzt werden sollten, wurde auf die Verwendung eines Hochdruck-In-line-Filters verzichtet, und die 1/16"-Kapillare wurde direkt an eine am Pumpenkopf angebrachte druckfeste Einlaßverschraubung (Firma Knauer; Art.-Nr.: P2853) angeschlossen. Die Verbindung zwischen dem Auslaß des Pumpenkopfes und dem elektrisch betriebenen Injektionsventil wurde durch eine 1/16"-Kapillare (Firma Knauer; Art.-Nr.: A0130) mit einem Innendurchmesser von 0,1 mm hergestellt. Wird anstatt dieser eine 1/16"-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm so wie auf der Einlaßseite des Pumpenkopfes verwendet, dann ist aus den unter Punkt III.3.1.6.1.2 dargestellten Gründen ein Umwälzen des Autoklaveninhalts nicht möglich. Vom mit einer Proben-schleife versehenen Injektionsventil erfolgte die Verknüpfung zum Autoklaven über eine 1/16"-Kapillare (Firma Abimed; Art.-Nr.: 32743; ID=0,5 mm), eine gerade Reduzierschraubung (Firma Swagelok; Art.-Nr.: SS-400-6-2) und ein kurzes Stück eines 1/4"-Hochdruckrohres (Firma Sitec; Art.-Nr.: 730.2340, ID=2,4 mm), das am linken vorderen Hochdruckverschraubungsanschluß des Autoklavendeckels (siehe die Abbn. VII.13 und VII.15) angeschraubt war.

Es wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem viermal in Folge mit der geliehenen HPLC-Pumpe der Firma Knauer unter Umwälzen des Autoklaveninhalts in den Druckbehälter injiziert wurde. Es lag ein Druck von ca. 300 bar vor, und der Luftthermostat war auf eine Thermostatisierung bei einer Temperatur von 40 °C eingestellt. Die Temperatur des Druckbehälterinhalts hielt sich stabil bei 40,5 °C. Die Abbildungen III.21 und III.22 zeigen die Verläufe der Drücke und Temperaturen während des Versuchs. Die Pumpe war über die gesamte Dauer des Experiments von 18 Minuten hinweg aktiv und wälzte den Autoklaveninhalt mit einer Förderrate von 10 mL/min um. Es traten hierbei keinerlei Funktionsstörungen oder Unregelmäßigkeiten des Pumpentaktes auf. Bei den Injektionen wurde jeweils eine 500 µL-Pro-

benschleife ausgespült, die zuvor mit einer Lösung ( $c < 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ )<sup>29</sup> von all-trans- $\beta$ -Carotin (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.02236) in Hexan (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.04368) befüllt worden war. Abbildung III.23 zeigt den Verlauf der Extinktion während des Experiments bei einer Wellenlänge von 436 nm. Während des gesamten Versuchs wurde mittels eines Rührfischs und eines Magnetrührers (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) am Boden der Druckbehälterkammer mit mittlerer Geschwindigkeit gerührt.

Zu den Zeiten, zu denen injiziert wurde, fällt auf, daß der Druck im Druckbehälter zunächst sehr rasch um ca. 0,5 bar sinkt, und daß er im folgenden innerhalb etwa einer halben Minute wieder bis fast auf seinen Wert vor dem Abfallen ansteigt (siehe Abb. III.21). Bei letzterem Verhalten gleicht sein Verlauf einer exponentiellen Annäherung an einen Maximalwert. Erklärt werden kann der charakteristische Kurvenverlauf zum Druck im Autoklaven dadurch, daß sich das Kohlendioxid im Moment des Umschaltens des Injektionsventils von der Beladestellung zur Injektionsstellung ein wenig in die Probenschleife hinein entspannen kann, deren Inhalt nur unter Atmosphärendruck steht. Dies führt zu einer gewissen Erniedrigung der Temperatur des Autoklaveninhalts. Sie ist allerdings so gering, daß sie in der zugehörigen Temperaturkurve nicht eindeutig erkannt werden kann (siehe Abb. III.22). Relativ kleine Veränderungen der Temperatur können vergleichsweise große Druckveränderungen bewirken und umgekehrt. Dies zeigen auch die Druck- und Temperaturverläufe (siehe die Abbn. III.17 und III.18) zu dem Experiment, bei dem der Inhalt einer Probenschleife durch Kohlendioxid aus der Gasflasche in den Druckbehälter hineingespült wurde (siehe Punkt III.3.1.6.1.1). Dort bewirkt bei der ersten Injektion eine Drucksteigerung um 40 bar eine Temperaturerhöhung von 1,0 °C. Zu dem plötzlichen Druckabfall von 0,5 bar, wie er in dem hier beschriebenen Experiment bei jeder Injektion zu beobachten ist, korrespondiert dementsprechend eine sehr kleine Temperaturniedrigung. Sie verschwindet fast ganz unter dem Rauschen der aufgenommenen Kurve zur Temperatur des Autoklaveninhalts. Das Material des Druckbehälters hat mit seiner großen Masse genügend Energie gespeichert, um diesen geringen Temperaturabfall des Autoklaveninhalts schnell wieder auszugleichen. Die Folge ist, daß mit steigender Temperatur des Autoklaveninhalts auch der Druck im Druckbehälter wieder ansteigt.

Eine durch die getestete HPLC-Pumpe hervorgerufene Pulsation des Drucks im Autoklavendruckbereich kann nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür liegt in der Bauart des Pumpenkopfes, der mit zwei Kolben arbeitet.

Über den gesamten 18 Minuten lang dauernden Versuch hinweg ist im Autoklaven ein Druckabfall von nicht mehr als 0,9 bar zu beobachten. Dieser geringe Druckverlust ist hauptsächlich auf eine gewisse immer vorhandene Undichtigkeit der Druckapparatur zurückzuführen. Des weiteren kann komprimiertes Kohlendioxid mit gelösten Stoffen auch durch das Durchführen mehrerer aufeinanderfolgender Injektionen aus dem Druckbehälter entweichen. Um eine Probenschleife nach dem Ausspülen erneut befüllen zu können, muß zuerst das elektrisch betriebene Injektionsventil (EI in Abb. III.2) in Beladestellung gebracht werden und dann der in der Probenschleife und in dem damit in Verbindung stehenden Kapillarsystem vorherrschende Druck durch Öffnen eines Ventils (AV6 in Abb. III.2) entspannt werden. Eine Kompensierung des damit verbundenen Substanzverlustes im Druckbehälter ist durch die Zugabe von Injektionsgut gegeben. Da durch letzteres jedoch kein Druck vergleichbar mit dem von komprimiertem Kohlendioxid ausgeübt wird, kommt es zu einer gewissen geringen Druckerniedrigung im Autoklaven. Die Temperatur des Druckbehälterinhalts hielt sich über die gesamte Dauer des Experiments hinweg konstant bei 40,5 °C.

<sup>29</sup> Die ursprünglich eingestellte Konzentration der zu Testzwecken über einen längeren Zeitraum verwendeten Lösung verringerte sich durch einen Alterungsprozeß infolge Licht- und Sauerstoffeinwirkung.

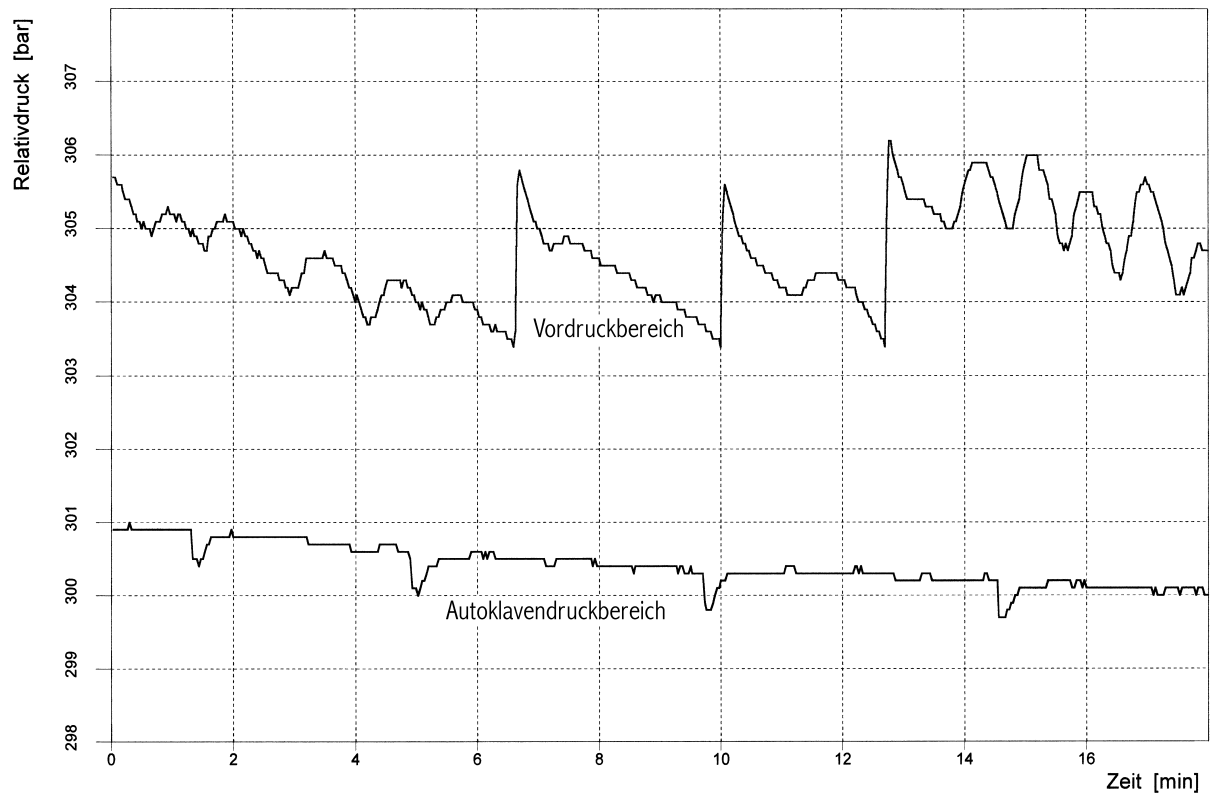


Abbildung III.21: Druckverlauf während des unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.

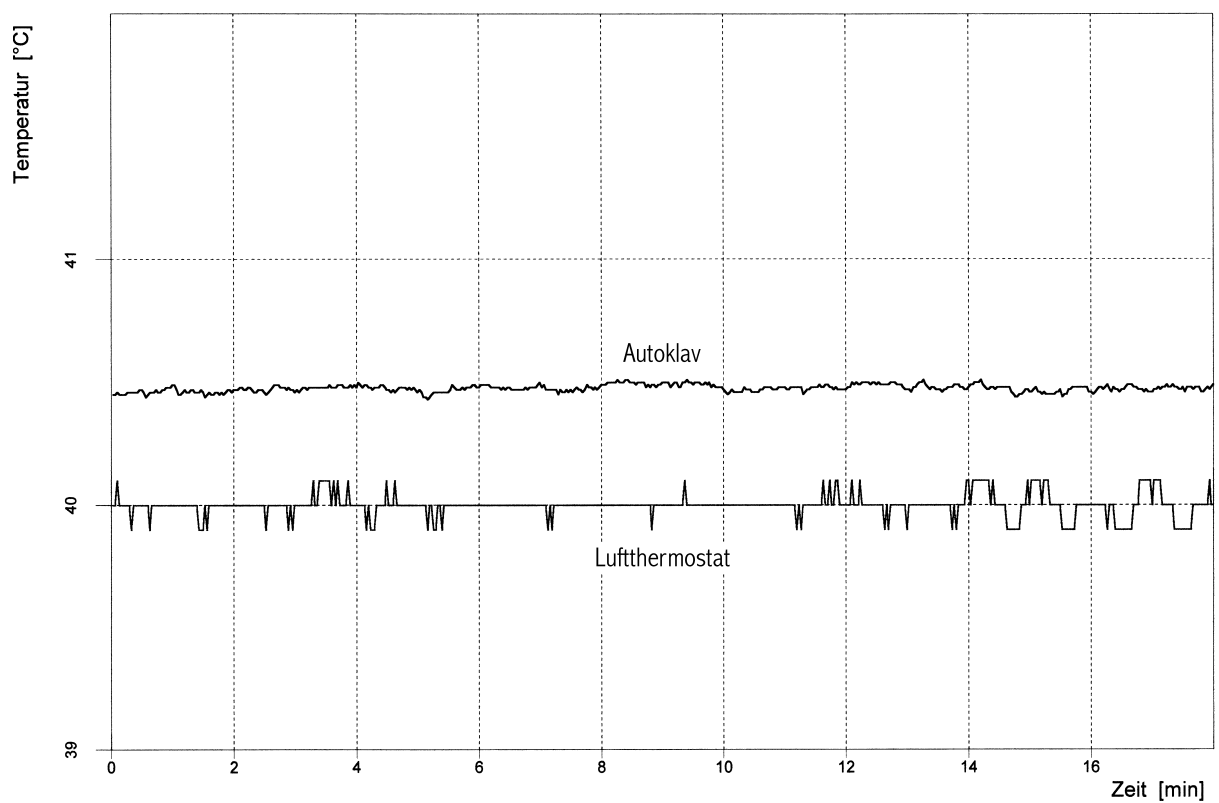


Abbildung III.22: Temperaturverlauf während des unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.



In Abbildung III.23 ist der Verlauf der Extinktion während des Experiments bei einer Wellenlänge von 436 nm dargestellt. All-trans- $\beta$ -Carotin hat unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei dieser Wellenlänge sein höchstes Absorptionsmaximum. Es bildeten sich bei allen vier Injektionen etwa gleich hohe stufenförmige Anstiege in der Extinktionskurve aus. In der auf eine Injektion folgenden Zeit ist jeweils ein leichtes Absinken der Extinktion zu beobachten. Erklärt werden kann dies zum einen durch eine gewisse Undichtigkeit der Druckapparatur im Autoklavendruckbereich. Mit dem Entweichen von Kohlendioxid kommt es an Leckagestellen auch immer zum Verlust von gelösten Substanzen, im Falle dieses Versuchs  $\beta$ -Carotin und Hexan. Eine Verminderung der Konzentration von  $\beta$ -Carotin im Druckbehälter führt zur Detektion einer geringeren Extinktion bei der ausgewählten Wellenlänge. Zum anderen kann das Fallen der Extinktionskurve nach einer Injektion auch darauf zurückgeführt werden, daß das in den Druckbehälter eingebrachte  $\beta$ -Carotin sich nur allmählich bis in die entlegensten Winkel des Autoklavendruckbereiches hinein gleichmäßig verteilt. Bei der in diesem Experiment angewandten Injektionsmethode wird des weiteren ein geringer Anteil des injizierten  $\beta$ -Carotins wieder aus dem Druckbehälter entnommen, da das zur Ausspülung der Probenschleife erforderliche Spülmedium aus dem Autoklaven angesaugt wird.

Durch eine graphische Auswertung wurden charakteristische erste Extinktionszunahmen  $\Delta E$  nach dem unter Punkt III.3.1.6.1.1 erläuterten Verfahren bestimmt, um die aus den vier Injektionen resultierenden Stufen in der Extinktionskurve in ihrer Höhe miteinander vergleichen zu können. Die Werte, die ermittelt wurden, stimmen in sehr guter Weise miteinander überein (siehe Abb. III.23). Es läßt sich eine mittlere charakteristische erste Extinktionszunahme  $\overline{\Delta E}$  von 0,117 bestimmen. Die Werte von  $\Delta E$  bezüglich der einzelnen Injektionen weichen dabei um höchstens 2,6 % von diesem Mittelwert ab. Die Ergebnisse des soeben beschriebenen Versuchs lassen erneut die Schlußfolgerung zu, daß mit der Methode des Ausspülens einer mit Injektionsgut beschickten Probenschleife durch Umwälzen des Autoklaveneinhalts reproduzierbar quantitative Injektionen in den Druckbehälter hinein möglich sind, so wie mit der unter Punkt III.3.1.6.1.1 diskutierten Injektionsmethode.

Der große Vorteil des Umwälzverfahrens zusammen mit der Möglichkeit des quantitativen Injizierens ist, daß sich durch eine Injektion die Druck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven fast gar nicht verändern. Durch ein Injizieren kommt es damit nicht zu durch Druck oder Temperatur bedingten Veränderungen der optischen Transmissionscharakteristik des Druckbehälterinhalts. Ein vor einer Injektion aufgenommenes Referenzspektrum ist als Vergleichsgrundlage für die Erstellung einer Kinetik somit stets optimal geeignet. Des weiteren können reaktionskinetische Untersuchungen leicht unter ganz bestimmten ausgewählten Bedingungen vorgenommen werden. Eine durch einen Druckanstieg während einer Injektion hervorgerufene Sicherheitsproblematik ist darüber hinaus nicht gegeben. Als Nachteil der Injektionsmethode des Ausspülens einer beschickten Probenschleife durch Umwälzen des Autoklaveneinhalts ist zu nennen, daß wegen der Entnahme des Spülmediums aus dem Druckbehälter ein Teil von bereits injiziertem Injektionsgut aus dem Autoklaven angesaugt und wieder in die Probenschleife zurückgeführt wird. Wegen des großen Volumens des Druckbehälters kann die Menge von zurückgespültem Injektionsgut in den meisten Fällen jedoch als gering angesehen werden. Die Entleerung einer Probenschleife ist bis zum Erreichen einer Konzentration möglich, bei der das Injektionsgut gleichmäßig über den gesamten Autoklavendruckbereich einschließlich des zum Umwälzen benützten Kapillarsystems verteilt ist.

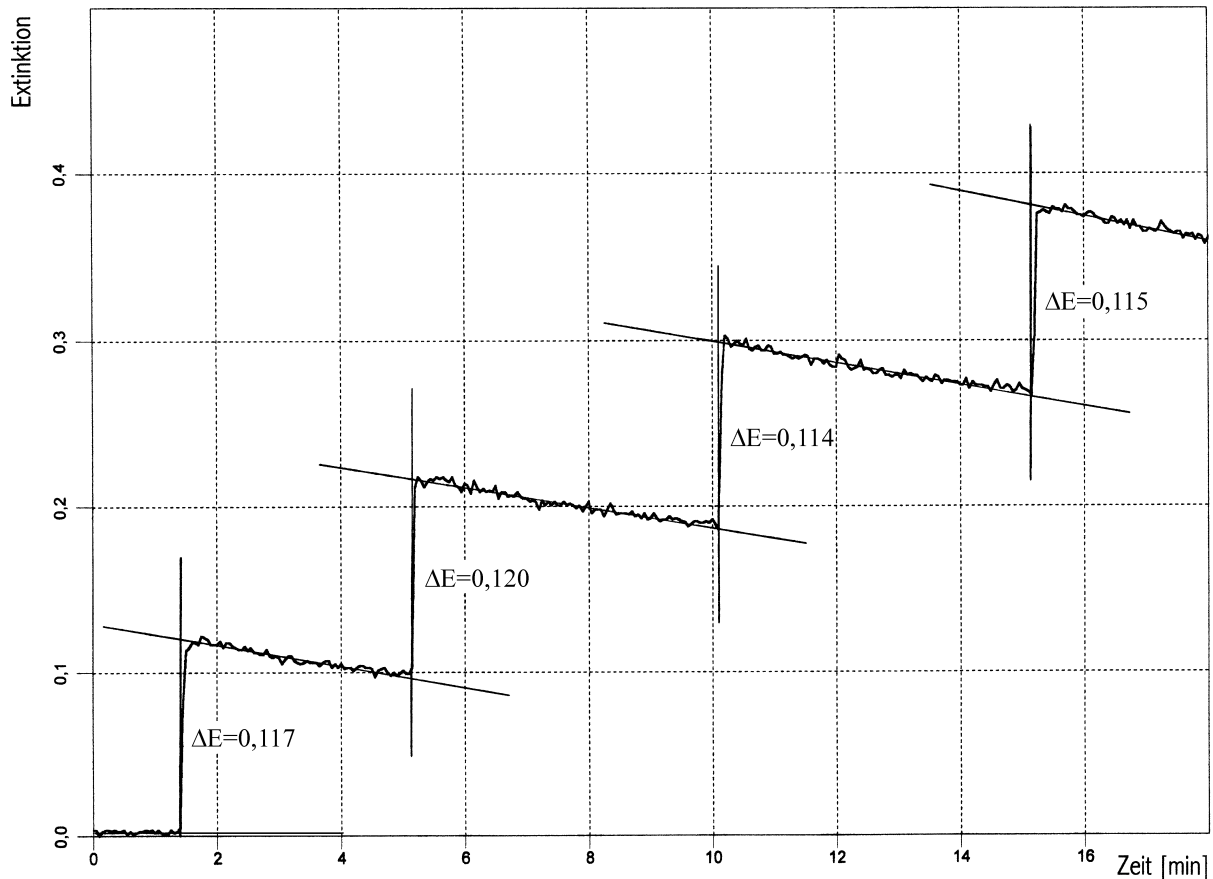


Abbildung III.23: Extinktionsverlauf bei 436 nm während des unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.

Wegen seiner vielen Vorzüge ist die Injektionsmethode des Ausspülens einer Probenschleife durch Umwälzen des Autoklaveninhalts den beiden anderen getesteten Verfahren (Versuchsaufbau 1 und 3, siehe Punkt III.1; siehe auch die Punkte III.3.1.6.1.1 und III.3.1.6.2) grundsätzlich vorzuziehen. Da die zur Verfügung stehende HPLC-Pumpe der Firma Gilson aus technischen Gründen hierfür nicht dauerhaft verwendet werden kann (siehe Punkt III.3.1.6.1.2.1) und da das von der Firma Knauer geliehene Gerät nur wenige Tage zur Verfügung stand, mußte zur Durchführung von Injektionen vornehmlich nach der Methode des Ausspülens einer Probenschleife durch Kohlendioxid aus der Gasflasche gearbeitet werden (Versuchsaufbau; siehe Punkt III.1). Das Injizieren durch Überdruckausgleich (Versuchsaufbau 3, siehe Punkt III.1) ist auch mit großen technischen Problemen verbunden und ist außerdem nicht quantitativ. Als andere Alternative ist es deswegen nicht zu empfehlen. Es sei angeraten, die Realisierung der Injektionsmethode des Probenschleifenausspülens durch Umwälzen des Autoklaveninhalts mit einer dafür geeigneten HPLC-Pumpe weiterzuverfolgen.

Der Grund, weswegen es bei Verwendung der HPLC-Pumpe vom Typ WellChrom Micro-Star K-120 der Firma Knauer nicht zu einer Gerätestörung kommt, liegt darin, daß das Pumpen mittels eines Doppelkolbenpumpenkopfes erfolgt. Das einzige technische Problem, das an der Pumpe während des durchgeführten Versuches auftrat, war, daß der Pumpenkopf nach einem ununterbrochenen Pumpen bei maximal einstellbarer Förderrate über die gesamte Versuchsdauer hinweg heißblief. Um bei dieser Betriebsweise eine Überhitzung des Pumpenkopfes und daraus entstehende Probleme (z. B. erhöhter Verschleiß der Kolbendichtung) zu vermeiden, wäre es vernünftig, einen geeigneten Pumpenkopfkuhler (Firma Knauer; Art.-Nr.: A2035) zu verwenden. Vermutlich ist es am günstigsten, diesen mit einer Temperatur zu thermostatisieren, die der Temperatur des Autoklaveninhalts entspricht. Das Ausfallen von im

Kohlendioxid gelösten Stoffen kann so vermieden werden. Für die Untersuchung von Reaktionskinetiken ist normalerweise nur eine Injektion durchzuführen. Dazu genügt es, wenn die HPLC-Pumpe wenige Minuten lang arbeitet. Nach erfolgter Injektion kann sie abgeschaltet werden. Ein Heißwerden des Pumpenkopfes, das zu technischen Problemen führt, ist bis dahin nicht zu erwarten. Nur wenn die HPLC-Pumpe über eine lange Zeit hinweg während der Durchführung von Experimenten pumpen soll, ist der apparative Aufwand für eine Thermostatisierung des Pumpenkopfes erforderlich und sinnvoll.

Nicht nur, weil beim Umwälzen des Autoklaveninhalts keine technischen Probleme auftraten, sondern auch aus anderen Gründen ist die getestete HPLC-Pumpe der Firma Knauer in besonderer Weise für die Verwendung in der aufgebauten Druckapparatur geeignet: Zum einen kann sie vom Computer aus direkt über eine serielle Kommunikation gesteuert werden. Dadurch ist sie innerhalb des Thermostatschrankes verwendbar, ohne daß dieser während eines Experimentes geöffnet werden muß. Auf letzteres muß aus Gründen der Arbeitssicherheit Wert gelegt werden. Zum anderen ist sie sehr klein. Dadurch ist ein Aufstellen des Geräts auf der Erweiterungsplattform (13 in den Abb. III.5 und III.6) des Montagegestells im Luftthermostaten problemlos möglich.

#### III.3.1.6.2 Überdruckausgleich

Um in den unter Druck stehenden Autoklaven zu injizieren, wurde als erstes die Methode des Druckausgleiches zwischen Vor- und Autoklavendruckbereich durch ein beschicktes Probenrohr getestet (Versuchsaufbau 3; siehe Punkt III.1). Dieses Verfahren wurde zunächst favorisiert, da hierfür Kugelhähne erhältlich sind, die für Drücke bis über den für den Autoklaven festgelegten höchstzulässigen Druck von 500 bar geeignet sind. Sie beschränken die Anwendbarkeit der Druckapparatur nicht zu hohen Drücken hin, so wie das elektrisch betriebene Injektionsventil (EI gemäß Tab. III.1), welches für die anderen bereits dargestellten Injektionsverfahren verwendet wird, das tut (siehe die Punkte III.3.1.1.3 und III.3.1.6.1). Des weiteren spielten finanzielle Gründe eine Rolle. Das Verfahren bedarf keiner HPLC-Pumpe und keines elektrisch betriebenen Injektionsventils und ist deswegen durch weniger hohe Gerätekosten realisierbar.

Die Injektionsmethode des Druckausgleiches zwischen Vor- und Autoklavendruckbereich durch ein beschicktes Probenrohr funktioniert folgendermaßen (siehe hierzu Abb. III.3): Zwei Kugelhähne (EK1 und EK2 in Abb. III.3) mit drei Wegen in T-Formation sind so in die Druckapparatur integriert, daß jeweils einer der Anschlüsse nach oben, einer nach unten und einer nach hinten zur Rückwand des Thermostatschrankes zeigt. Die beiden mittleren Wege der Kugelhähne, die in jeder der zwei möglichen Durchlaßstellungen durchströmt werden, sind miteinander durch ein Probenrohr verbunden. Länge und Volumen des letzteren sind genau bekannt. An dem nach unten weisenden Weg ist einer der Kugelhähne (EK1 in Abb. III.3) an den Vordruckbereich angeschlossen, der andere (EK2 in Abb. III.3) steht dort über ein kurzes Rohrstück in Verbindung mit dem Autoklaven. An den nach oben zeigenden Wegen sind Kapillaren angeschlossen, die aus dem Luftthermostaten durch die Schrankwand nach draußen geführt sind. Mit Hilfe einer Spritze kann das Probenrohr über sie von außen her ohne Öffnen des Luftthermostaten befüllt werden, wenn beide Kugelhähne nach oben hin in Durchlaßstellung stehen. Aus verschiedenen Gründen ist es wichtig, daß der Thermostatschrank während eines Experiments zur Versuchsdurchführung nicht geöffnet werden muß: Zum einen ist dies aus Sicherheitsgründen geboten. Im verschlossenen Zustand kann der Thermostatschrank dem Experimentator nämlich Schutz vor möglicherweise von der Druckapparatur ausgehenden Gefahren bieten (siehe auch Punkt III.3.2). Zum anderen soll die Thermostatisierung des Luftthermostaten während eines Versuches nicht gestört werden. Damit eine Betätigung der beiden Kugelhähne ohne Öffnen des Luftthermostaten möglich ist

und um ein computergesteuertes automatisches Injizieren zu ermöglichen, sind sie mit elektrischen Stellantrieben versehen. Neben den beiden Stellungen, die einen Durchlaß nach oben oder unten hin gewähren, ist noch das Einstellen einer Mittelposition möglich, die in beide Richtungen sperrt. Nach Befüllen der Probenschleife werden die beiden Kugelhähne in diese Stellung gebracht. Zur Thermostatisierung verbleibt das Injektionsgut nun noch einige Zeit im Probenrohr. Um injizieren zu können, ist es im Folgenden notwendig, im Vordruckbereich einen Druck aufzubauen, der deutlich höher ist als der im Autoklavendruckbereich. Das pneumatisch betätigte Hauptventil (PV in Abb. III.3) muß von diesem Moment an stetig geschlossen sein. Liegt ein ausreichend großer Überdruck vor und ist des weiteren alles vorbereitet, so daß eine Injektion erfolgen kann, dann wird zunächst der an den Vordruckbereich angrenzende Kugelhahn zur Druckseite hin geöffnet, so daß das Injektionsgut im Probenrohr unter Druck gesetzt wird. Anschließend wird der andere Kugelhahn zum Autoklaven hin geöffnet. Durch den über das Probenrohr erfolgenden Druckausgleich wird das Injektionsgut in den Druckbehälter hineingerissen.

Um eine Verschmutzung des Vordruckbereichs und die damit verbundenen zeitraubenden Reinigungsarbeiten zu vermeiden, muß Vorsorge dagegen getroffen sein, daß Injektionsgut aus dem Probenrohr in die falsche Richtung gerissen werden kann, wenn im Autoklavendruckbereich aus irgendeinem Grund ein höherer Druck vorliegt und wenn gleichzeitig die Kugelhähne entsprechend geschaltet werden. Aus diesem Grund ist der Vordruckbereich durch eine Rückschlagventilsicherung (RV3 in Abb. III.3) zu schützen, die vor dem dort angrenzenden Kugelhahn (EK1 in Abb. III.3) eingebaut werden muß. Es wurden hierfür Doppelschlagklappen (Art.-Nr.: 720.4534; Typ 4) der Firma Sitec verwendet. Es ist nicht sinnvoll, eine entsprechende Rückschlagventilsicherung zwischen dem anderen Kugelhahn (EK2 in Abb. III.3) und dem Druckbehälter einzubauen. Beim Injizieren würde in diesem Rückschlagventil zu viel vom Injektionsgut hängenbleiben und die Vollständigkeit einer Injektion würde unnötig beeinträchtigt werden.

Die Methode des Injizierens durch Druckausgleich zwischen Vor- und Autoklavendruckbereich über ein beschicktes Probenrohr wurde mit Hilfe zweier Dreiwege-Kugelhähne (Art.-Nr.: SS-H83XPF4) der Firma Whitey (Highland Heights, Ohio, USA; Mitglied der Swagelok-Gruppe) realisiert. Sie sind für Drücke bis 690 bar geeignet. Eine Darstellung eines solchen Dreiwege-Kugelhahns zeigt Abbildung VII.27. Durch die der Chemiefakultät der Universität Regensburg zugeteilten Werkstätten der Feinmechanik und der Elektronik wurde für die beiden Kugelhähne eine Apparatur gebaut, durch die sie elektrisch betätigbar gemacht wurden. Zusammen mit je einem Servomotor (Typ: PS-1501 BB) der Firma Prafa (Thalwil, Schweiz) sind sie rückwärtig an eine Halterungsvorrichtung aus Aluminiumplatten angeschraubt, die einem Gehäuse gleicht. Die verwendeten Stellmotoren (Art.-Nr.: 220203) wurden über die Firma Conrad Electronic (Hirschau) bezogen. Bei einer Betriebsspannung von 6 V können sie ein Stellmoment von 150 Ncm ausüben und innerhalb eines Zeitraums von 0,19 s über einen 60°-Winkel hinweg drehen. Unter den kommerziell erhältlichen Stellmotoren gehören sie zu den besonders starken Servos. Das Aluminiumgehäuse enthält zwei Zahnradgetriebe, durch welche die Drehbewegungen der Stellmotoren mit Übersetzungen im Verhältnis 3:14 auf die Achsen der Kugelhähne übertragen werden. Mit Hilfe je einer Mitnehmerscheibe, einer Scheibe mit einer Nocke und zwei Schaltern können die beiden Kugelhähne in drei bestimmte Stellungen gebracht werden. Es sind Positionen einstellbar, in denen die Kugelhähne nach oben oder unten hin geöffnet sind, und es ist möglich, je eine Mittelstellung anzusteuern, in der sie für jeglichen Durchlaß gesperrt sind. Die Aktionen der Stellmotoren sind vom Mikrocontroller (MC in Abb. III.3) aus steuerbar. Über dessen Vermittlung können die Kugelhähne durch die Servos auch vom Computer aus gestellt werden. Die gesamte Apparatur zur Befestigung und elektrischen Betätigung der Kugelhähne kann mit Hilfe einer Edelstahlblechhalterung auf der vorderen Montageplatte (1 in den Abbn. III.5 und III.6) des im Luftthermostaten stehenden Montagegestells (siehe Punkt III.3.1.1.1.3.1) befestigt werden.

Zur Aufnahme von Injektionsgut wurden mehrere Probenrohre unterschiedlichen Volumens aus 1/4"-Hochdruckrohren (Art.-Nr.: 730.2340) der Firma Sitec angefertigt. Die verwendeten Rohre haben einen Innendurchmesser von 2,4 mm mit einer Minustoleranz von 5% [472]. Nach ihrem Zurechtschneiden auf die richtige Länge wurden ihre Enden mit Konen versehen, und es wurden Gewinde aufgeschnitten, so wie dies für Standard-Hochdruckrohrverschraubungen (siehe Punkt III.3.1.9.1) notwendig ist. Anschließend wurden die Längen der Rohre mit einem speziellen Meßgerät mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mm nachgemessen. Im folgenden Schritt mußten die Rohre im Abstand von 8,5 cm, entsprechend der geringen Entfernung der beiden Kugelhähne voneinander, zweimal um 90° gebogen werden. Da dies mit dem Werkzeug, das normalerweise zum Biegen von 1/4"-Hochdruckrohren verwendet wird, nicht möglich ist, wurde hierfür ein spezieller Aluminiumblock angefertigt und benützt. Er ist von entsprechender Breite und verfügt stirnseitig über eine Anschraubvorrichtung mit Führungskerbe zum Befestigen eines Rohres. Nach mittiger Fixierung der Rohre erfolgte ein Biegen über die abgerundeten seitlichen Kanten des Aluminiumblocks hinweg. Bei kürzeren Rohrstücken empfiehlt es sich, hierfür eine geeignete Rohrstange zur Verlängerung des Hebelarms zu verwenden. Die fertigen Probenrohre können mit Hilfe von Druckringen und Druckschrauben an Adapterstücke (Firma Sitec; Art.-Nr.: 720.2361; AS in den Abbn. VII.26 und VII.28) angeschraubt werden, die selbst wiederum in die mittleren Wege der Kugelhähne eingeschraubt sind. Aufgrund der geometrischen Gegebenheiten an der für die Kugelhähne gebauten Apparatur können keine Probenrohre angefertigt werden, die verwendbar und kürzer als ca. 17 cm sind. Das längste an die Kugelhahnapparatur angeschraubte Probenrohr, das noch problemlos im Luftthermostaten untergebracht werden kann, hat eine Länge von ca. 75 cm. In Tabelle III.23 sind Längen und errechnete Volumina einiger hergestellter Probenrohre aufgelistet. Die Volumensangaben beinhalten dabei die maximalen Volumensfehler, die sich durch die Ablesefehler bei der Längenmessung, hauptsächlich aber durch die Minustoleranz des Innendurchmessers des 1/4"-Hochdruckrohres ergeben.

Probenrohr-Nummer	Länge [mm]	Volumen [mL]
1	176,8	0,72 – 0,80
2	287,4	1,17 – 1,30
3	397,9	1,62 – 1,80
4	508,4	2,08 – 2,30
5	618,9	2,53 – 2,80
6	729,5	2,98 – 3,30

Tabelle III.7: Längen und Volumina der angefertigten Probenrohre.

Die Probenrohre erfahren durch die beiden Adapterstücke (AS in Abb. VII.28), an die sie angeschraubt sind, in gewisser Weise eine Verlängerung. Die Rauminhalte der Durchgangsbohrungen dieser Bauteile müssen zum Volumen des angeschlossenen Probenrohres hinzugezählt werden, da sie bei der Beschickung mitgefüllt und bei der Injektion mitentleert werden. Pro Adapterstück ist ein Zusatzvolumen<sup>30</sup> von 0,19 mL zu berücksichtigen. Die Schraubverbindung zwischen einem Adapterstück und einem Kugelhahn (siehe Abb. VII.27) kommt durch das Ineinandergreifen zweier 1/4-18 NPT-Gewinde zustande (siehe Abb. VII.26). Das betreffende Innengewinde des Kugelhahnes ist zylindrisch, das Außengewinde des Adapterstückes ist konisch. Ab einem gewissen Anziehdrehmoment wird die Schraubverbindung im

<sup>30</sup> Aus den Maßen der Durchgangsbohrung eines Adapterstückes errechnet.

Gewinde dichtend. Unterstützt werden kann dies durch ein vor dem Zusammenschrauben um das Außengewinde des Adapterstückes gelegtes Teflonband. Eine einfache Umwicklung ist hierbei vollkommen ausreichend. Da das Gewinde des in den Kugelhahn eingeschraubten Adapterstückes konisch verläuft, kann ein Eindrehen bis zum Boden der Anschlußbohrung nicht erfolgen. Auch nach sehr festem Anziehen verbleibt ein nicht vernachlässigbar kleiner Hohlraum von wenigstens 0,57 mL Volumen<sup>31</sup>. Des weiteren ist die Achse eines Kugelhahnes mit einem verhältnismäßig großen Innendurchmesser ausgebohrt, so daß auch hierin ein relativ großer Hohlraum von mindestens 0,34 mL Volumen<sup>31</sup> besteht. Pro Kugelhahn mit Adapterstück ergibt sich so ohne Gegenmaßnahme ein Volumen von wenigstens 1,10 ml, das mit dem Inneren eines angeschraubten Probenrohres in direktem Kontakt steht. Wegen der Verwendung zweier Kugelhähne und zweier Adapterstücke müßten immer mindestens 2,20 mL zum Volumen des Probenrohres hinzugezählt werden, wenn nichts für eine Verringerung der großen Hohlräume in den Kugelhähnen getan werden würde. Das gesamte Innere der Hahnachse, der Hohlraum der NPT-Verschraubung und die Durchgangsbohrung des Adapterstückes würden bei einer Probenrohrbeschickung zusätzlich mit Injektionsgut befüllt werden, das anschließend beim Injizieren in den Druckbehälter gelangt. Dieses große zu berücksichtigende Zusatzvolumen stünde in einem krassen Mißverhältnis zu den vergleichsweise kleinen Volumina der verwendbaren Probenrohre. Hinzu kommt, daß wegen der komplizierten Geometrie der erweiternden Hohlräume nicht mit einer vollständigen Befüllung beim Beschicken und nicht mit einer vollkommenen Entleerung beim Injizieren gerechnet werden kann.

Um das zu berücksichtigende Zusatzvolumen zu verkleinern, wurden nach genauem Ausmessen des Inneren eines Kugelhahnes speziell angepaßte Füllstücke (DE in den Abbn. VII.26 und VII.28) aus Messing angefertigt. Für deren Gestaltung war die Schwierigkeit zu überwinden, daß sich die Durchlaßbohrung eines dieser Körper mit der Öffnung des Kugeldrehzapfens eines Kugelhahnes mitdrehen muß, wenn seine Stellung verändert wird. Eine Lösung dieses Problems war möglich, weil die Hahnachse ganz am Ende ihrer Aushöhlung eine Einkerbung (siehe Abb. VII.27) besitzt, die sich beim Verstellen des Kugelhahnes mitdreht. In diese kann durch ein Füllstück mittels eines Zapfens eingegriffen werden, so daß die Drehbewegung der Hahnachse auf den eingesetzten Körper übertragen wird. Dadurch bleibt die Durchlaßbohrung des Einsatzstückes stets zur Öffnung des Kugeldrehzapfens hin ausgerichtet. Die angefertigten Dreheinsatzstücke (DE in den Abbn. VII.26 und VII.28) haben ein Volumen<sup>32</sup> von jeweils 0,88 mL. Werden sie verwendet, dann wird das zum Rauminhalt der Probenrohre hinzuzurechnende Zusatzvolumen auf bestenfalls 0,44 mL reduziert. Dieses steht so in einem wesentlich besseren Verhältnis zu den Volumina der an der Kugelhahnapparatur innerhalb des Luftthermostaten verwendbaren Probenrohre.

Um das Befüllen der Probenrohre mit Injektionsgut zu ermöglichen, wurde für jeden Kugelhahn des weiteren ein Befülleinsatzstück (BE in den Abbn. VII.26 und VII.28) angefertigt. Es wird jeweils in den oberen der beiden gegenüberliegenden Kugelhahnanschlüsse (KA in den Abbn. VII.26, VII.27 und VII.28) eingeschraubt. Ein gewöhnlicher O-Ring aus Viton oder Perbunan mit 8 mm Innendurchmesser und 1,5 mm Stärke wird dabei zur Dichtung verwendet. Ein Befülleinsatzstück ist so bemessen, daß es den betreffenden Kugelhahnanschluß so gut wie möglich ausfüllt. Es dringt bis in den Sitzträger ein, berührt aber den Kugeldrehzapfen nicht. Der Sitzträger (ST in den Abbn. VII.26, VII.27 und VII.28) ist ein Bauteil, das mit einem PEEK-Sitz auf dem Kugeldrehzapfen ruht und das des weiteren als Lager für mehrere Federn und Ringe dient, die Dichtungszwecke erfüllen. Ein möglichst gutes Ausfüllen der oberen Kugelhahnanschlüsse durch die Befülleinsatzstücke ist erforderlich, damit sich dort keine größeren Lufträume halten können, aus denen während eines Befüllvorgangs im-

<sup>31</sup> Aus der Geometrie der angefertigten Dreheinsatzstücke abgeleitet.

<sup>32</sup> Aus der Geometrie der angefertigten Dreheinsatzstücke errechnet.

mer wieder in unkontrollierbarer Weise Luftblasen in das Probenrohr gelangen können. Die Befülleinsatzstücke sind an ihrem oberen Sechskantende mit Gewindebohrungen für den Anschluß von Kapillaren ausgestattet. Werden letztere durch die linke Wand des Thermostaten-schranks geführt, so kann ein Probenrohr an der Kugelhahnapparatur ohne Öffnen des Luftthermostaten beschickt werden. Geeignet sind zum Beispiel einen Meter lange Teflon-Kapillaren (Firma Hamilton; Art.-Nr.: 90668) mit 2 mm Außen- und 1 mm Innendurchmesser, die auf einer Seite mit einem Anschlußstück zum Anschrauben von Spritzen der Firma Hamilton (Darmstadt) mit einem Luer Lock-Spritzenende ausgestattet sind. Nach Durchführen durch die Luftthermostatenwand von außen her sind sie mit geeigneten Fittings (Firma Hamilton; Art.-Nr.: 249989) zu versehen und können dann an die Befülleinsatzstücke angeschraubt werden.

Auch bei den nach unten orientierten Kugelhahnanschlüssen (KA in den Abbn. VII.26, VII.27 und VII.28) müssen Hohlräume ausgefüllt werden. Sie kommen folgendermaßen zustande: Um den Anschluß an 1/4"-Hochdruckrohre zu ermöglichen, werden Adapterstücke (Firma Sitec; Art.-Nr.: 720.2361; AS in den Abbn. VII.26 und VII.28) wie an den mittleren Wegen der Kugelhähne verwendet. Bei den Schraubverbindungen greifen auch hier jeweils zwei 1/4-18 NPT-Gewinde ineinander. Die inwendigen Gewinde der Kugelhahnanschlüsse sind zylindrisch, die äußeren der Adapterstücke sind konisch. Ab einem gewissen Anziehdrehmoment werden die Schraubverbindungen im Gewinde dichtend. Das Eindrehen der Adapterstücke bis zu den Böden der Bohrungen in den Kugelhahnanschlüssen ist wegen ihrer konisch verlaufenden Außengewinde nicht möglich. Auch nach sehr festem Anziehen verbleiben relativ große Hohlräume von wenigstens 0,79 mL Volumen<sup>33</sup> zwischen den Enden der Adapterstücke und den Böden der Gewindebohrungen in den Kugelhahnanschlüssen. Hinzu kommt, daß die Durchgangsbohrungen durch die Kugelhahnanschlüsse einen relativ großen Durchmesser haben. Die dadurch vorliegenden Hohlräume haben jeweils ein Volumen<sup>33</sup> von mindestens 0,57 mL. Wenn man das Volumen<sup>34</sup> von 0,19 mL der Durchgangsbohrung des angeschraubten Adapterstückes noch mit dazu rechnet, dann ergibt sich insgesamt für jede der beiden Schraubverbindungen an den unteren Kugelhahnanschlüssen ein Hohlraum von wenigstens 1,55 mL. Besonders auf der dem Autoklavendruckbereich zugewandten Seite ist dieser von Nachteil. Bei einer Injektion ist zu erwarten, daß ein großer Teil des Injektionsgutes darin hängenbleibt, wozu auch seine verwinkelte Geometrie beiträgt. Auf der Seite des Vordruckbereiches ist der Hohlraum in der Schraubverbindung am unteren Kugelhahnanschluß nicht so stark von Nachteil, da hier nur reines Kohlendioxid hindurchströmt. Denkbar ist allerdings, daß sich mit der Zeit Verunreinigungen ansammeln. Sie können in den Hohlraum gelangen, wenn der Druck im Autoklavendruckbereich größer ist als im Vordruckbereich und wenn gleichzeitig die Kugelhähne in die entsprechenden Stellungen gebracht werden. Um die Hohlräume in den Schraubverbindungen der unteren Kugelhahnanschlüsse zu verringern, wurden nach genauem Ausmessen Einsatzstücke (ES in den Abbn. VII.26 und VII.28) aus Messing angefertigt. Sie sind so gestaltet, daß sie möglichst viel des auszufüllenden Hohlraumes einnehmen. Mit ihrem Volumen<sup>35</sup> von jeweils 1,26 mL können sie die Hohlräume in den Schraubverbindungen an den unteren Kugelhahnanschlüssen auf bestenfalls 0,29 mL reduzieren.

Um das bei einer Injektion zu berücksichtigende zusätzliche Volumen zu dem des Probenrohres bei in die Kugelhähne eingesetzten Dreheinsatzstücken genau zu ermitteln, wurde folgendermaßen vorgegangen: Ein Kugelhahn wurde an beiden Kugelhahnanschlüssen (KA in den Abbn. VII.26, VII.27 und VII.28) mit Befülleinsatzstücken (BE in den Abbn. VII.26 und VII.28) versehen, an welche Kapillaren angeschlossen wurden. In den mitt-

<sup>33</sup> Aus der Geometrie der angefertigten Einsatzstücke abgeleitet.

<sup>34</sup> Aus den Maßen der Durchgangsbohrung eines Adapterstückes errechnet.

<sup>35</sup> Aus der Geometrie der angefertigten Einsatzstücke errechnet.

leren Weg wurde ein Dreheinsatzstück (DE in den Abbn. VII.26 und VII.28) eingebracht, und es wurde ein Adapterstück (AS in den Abbn. VII.26 und VII.28) angeschraubt. Des weiteren wurde über eine Standard-Hochdruckrohrverschraubung ein sehr kurzes Rohr, dessen Länge genau bekannt war, als Auslauf am Adapterstück angebracht. In der nach oben geöffneten Stellung wurde der Kugelhahn gründlich mit purem Wasser aus einer Reinstwasseranlage der Firma Millipore (Eschborn) ausgewaschen. Hierauf wurde nach unten hin auf Durchlaß gestellt und intensiv mit einer 1 molaren wäßrigen NaCl-Lösung<sup>36</sup> gespült, zu deren Herstellung NaCl (Art.-Nr.: 1.06404) der Firma Merck (Darmstadt) und hochreines Millipore-Wasser verwendet worden war. Im folgenden Schritt wurde der Kugelhahn wieder nach oben hin geöffnet, und die NaCl-Lösung wurde sehr gründlich mit hochreinem Millipore-Wasser aus dem Kugelhahn heraus in ein Glasgefäß von 100 mL Innenvolumen mit drei Hälsen gespült. Im Anschluß daran wurde an der aufgefangenen Lösung eine potentiometrische Titration mit einer 0,1 n AgNO<sub>3</sub>-Lösung<sup>37</sup> (Firma Merck; Titrisol®: Art.-Nr.: 1.09990) als Titrator durchgeführt. Dabei dienten zwei Hälse des Glasbehältnisses zum Einführen einer Silberelektrode (Firma Ingold (Steinbach); Typ Ag-800-S7) und des einen Teiles einer Salzbrücke, die mit 4 n NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-Lösung (hergestellt aus NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Art.-Nr.: 1.01188) der Firma Merck und reinstem Millipore-Wasser) befüllt wurde. In den anderen Teil der Salzbrücke wurde eine Kalomelelektrode (Firma Schott (Hofheim); Typ B 2810) eingesetzt. Die beiden Elektroden wurden in Verbindung mit einem Potentiometer (Typ 605) der Firma Metrohm (Herisau, Schweiz) betrieben. Der dritte Hals des Glasgefäßes wurde zum Zutitrieren verwendet. Durch einen Magnetrührer und einen Rührfisch wurde während des Titrierens gerührt. Aus der durch die erhaltenen Meßpunkte sich ergebenden Kurve wurde durch Wendepunktsbestimmung der Äquivalenzpunkt der Titration ermittelt. Das gesamte Verfahren wurde im Folgenden noch weitere viermal wiederholt. Aus der im Mittel bei den Titrationen verbrauchten AgNO<sub>3</sub>-Lösung ( $V_{\text{AgNO}_3} = (5,3 \pm 0,3) \text{ mL}$ ) kann das Volumen der NaCl-Lösung, das sich im Inneren des Kugelhahnes befand, leicht ermittelt werden ( $V_{\text{NaCl}} = (0,53 \pm 0,03) \text{ mL}$ ). Durch Abziehen des Rauminhalts des sehr kurzen Rohrstückes ( $V_{\text{Auslauf}} = (0,18 \pm 0,02) \text{ mL}$ ), das als Auslauf am Adapterstück des mittleren Weges des Kugelhahnes angebracht war, läßt sich das bei einer Injektion zu berücksichtigende zusätzliche Volumen zu dem des Probenrohres bezüglich eines Kugelhahnes leicht errechnen. Für zwei Kugelhähne mit Dreheinsatzstücken ergibt sich als Zusatzvolumen:  $V_{\text{Zusatz}} = (0,70 \pm 0,10) \text{ mL}$ .

Typische Verläufe von Druck und Temperatur während einer Injektion nach der unter diesem Punkt behandelten Methode zeigen die Abbildungen III.24 und III.25. Bei dem durchgeführten Experiment wurde im Luftthermostaten bei einer Temperatur von 45 °C thermostatisiert. Dadurch ergab sich im Druckbehälter eine Temperatur von 43,7 °C. Der Druck im Autoklaven wurde auf 255 bar eingestellt. Im Vordruckbereich wurde ein Druck von 352 bar erzeugt, da eine Injektion mit einer Druckdifferenz von ca. 100 bar vorgenommen werden sollte. Bis zum eigentlichen Moment der Injektion fielen der Druck im Autoklaven auf 252 bar und der im Vordruckbereich auf 351 bar, bedingt durch gewisse immer vorhandene Undichtigkeiten. Um die Injektion vorzubereiten, wurde der Inhalt des Probenrohres durch entsprechendes Stellen des Kugelhahns (EK1 in Abb. III.3) auf der Seite des Vordruckbereiches unter Druck gesetzt. Anschließend wurde der andere Kugelhahn (EK2 in Abb. III.3) zum Autoklaven hin auf Durchlaß gestellt. Binnen sehr kurzer Zeit erfolgte daraufhin ein fast vollständiger Druckausgleich. Im Autoklavendruckbereich stieg der Druck kurzfristig bis auf 298 bar, im Vordruckbereich fiel er für kurze Zeit bis auf 302 bar. Eine vollständige Druckangleichung erfolgte nicht, da die an der Kugelhahnapparatur auf der Seite des Vordruckbe-

<sup>36</sup>  $\Delta c_{\text{NaCl}} = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

<sup>37</sup>  $\Delta c_{\text{AgNO}_3} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$



reichs angebrachte doppelte Rückschlagventilsicherung (RV3 in Abb. III.3) dies verhinderte. Es bedarf nämlich immer der Überschreitung eines gewissen Differenzdrucks, um Rückschlagventile in Durchlaßrichtung geöffnet zu halten. Sie schließen, sobald die Kraft der Federn in ihrem Inneren größer wird als die, welche durch den Differenzdruck ausgeübt wird. Gleich nach der Injektion wurden beide Kugelhähne auf die in beide Durchlaßrichtungen sperrende Mittelstellung gestellt. Die plötzliche Kompression im Autoklaven führte zu einem Anstieg der Temperatur des Druckbehälterinhalts um  $1,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die entstandene Erwärmung wurde im Folgenden innerhalb von etwa 2 Minuten fast vollständig an das Material des Autoklaven abgegeben. Das Fallen der Temperatur des Druckbehälterinhalts ist neben einer gewissen Undichtigkeit der Grund für das Sinken des Drucks im Autoklavendruckbereich nach der Injektion. Das nach der Abkühlung des Druckbehälterinhalts zu beobachtende leichte Driften zu höherer Temperatur hin kann dadurch bedingt sein, daß die Thermostatisierung des Druckbehälters zu Versuchsbeginn noch nicht ganz abgeschlossen war. Die plötzliche Druckentspannung im Vordruckbereich zum Moment des Druckausgleichs bewirkte dort eine gewisse Temperaturenniedrigung. In der auf die Injektion folgenden Zeit glich sich die Temperatur der Befüllung des Vordruckbereiches wieder an die Umgebungstemperatur an, was in einem Druckanstieg resultierte. Die Schwankungen des Drucks im Vordruckbereich werden durch die kurzen Heiz- und Kühlphasen des Luftthermostaten bewirkt. Gegen Ende des Versuches lag im Autoklaven ein Druck von 268 bar vor, und im Vordruckbereich herrschte ein Druck von 322 bar. Die Temperatur des Druckbehälterinhalts betrug bei Beendigung des Experiments  $43,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durch den Versuch, bei dem einmal mit einer Druckdifferenz von fast 100 bar injiziert wurde, kam es demnach vom Moment der Injektion an gerechnet letztlich zu einer Steigerung des Drucks im Autoklaven um 16 bar und zu einer Erhöhung der Temperatur des Druckbehälters um  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Eine ungefähre Druckgleichheit in Vor- und Autoklavendruckbereich stellt sich dauerhaft nur dann ein, wenn nicht gleich nach der Injektion die Kugelhähne wieder in die sperrende Mittelstellung gebracht werden.

Bei einem anderen Versuch wurde an die Kugelhahnapparatur ein Probenrohr (Nr. 2 gemäß Tab. III.7) mit ca. 1,3 mL Fassungsvermögen angeschlossen. Es wurde mit einer Lösung ( $c = 10^{-4}\text{ mol/l}$ ) von all-trans- $\beta$ -Carotin (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.02236) in Hexan (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.04368) befüllt. Rechnet man zum Rauminhalt des Probenrohres das Zusatzvolumen hinzu, das wegen der Hohlräume in den Kugelhähnen zu berücksichtigen ist, so ergibt sich ein Volumen von ca. 2 mL, das unter den beschriebenen Bedingungen bei einer Injektion in den Druckbehälter hineingerissen werden kann. Durch das Injizieren, das mit einer Druckdifferenz von nur 25 bar erfolgte, stellte sich im Autoklaven ein Druck von ca. 170 bar und eine Temperatur von ca.  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein. Bei der Wellenlänge 436 nm, bei der all-trans- $\beta$ -Carotin unter den gegebenen Bedingungen sein höchstes Absorptionsmaximum hat, ergab sich durch die Injektion in den Druckbehälter eine Extinktion von 0,393. Ohne das Probenrohr erneut zu befüllen, wurde im Folgenden noch dreimal mit Kohlendioxid nachgespült. Dabei wurde im Vordruckbereich wieder ein Überdruck von jeweils nur 25 bar gegenüber dem Autoklavendruckbereich eingestellt, und anschließend wurden die Kugelhähne in die entsprechenden Durchlaßstellungen gebracht. Der erste Druckausgleich zum Zwecke des Nachspülens führte zu einem Anstieg der Extinktion bei 436 nm von 0,213. Beim zweiten Mal war noch eine Steigerung der Absorption von 0,125 zu beobachten. Erst beim dritten Nachspülen konnte bei der Wellenlänge 436 nm kein Extinktionszuwachs mehr registriert werden. Der Versuch zeigt, daß ein Differenzdruck zwischen Vor- und Autoklavendruckbereich von 25 bar zu gering ist, um ein Probenrohr mitsamt den angrenzenden Zusatzvolumina bei einem einzelnen Druckausgleich vollständig auszuspielen.

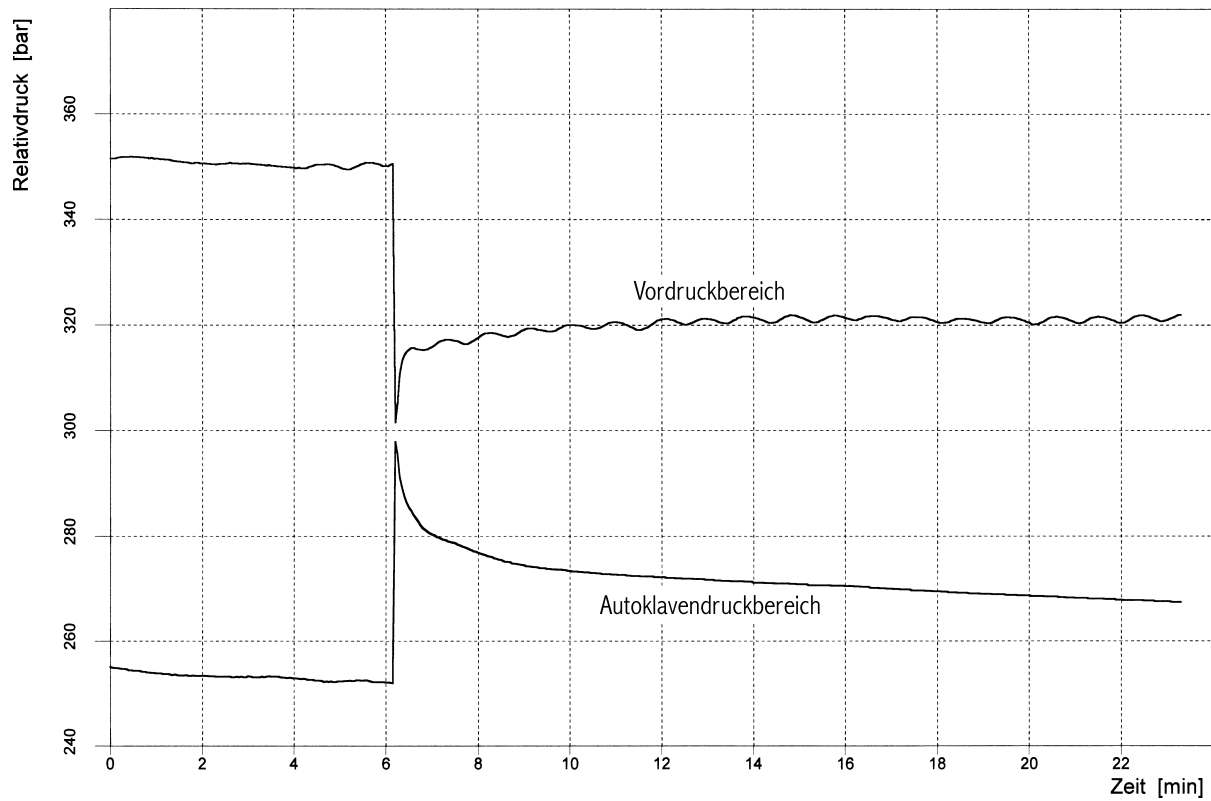


Abbildung III.24: Druckverlauf während eines unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.

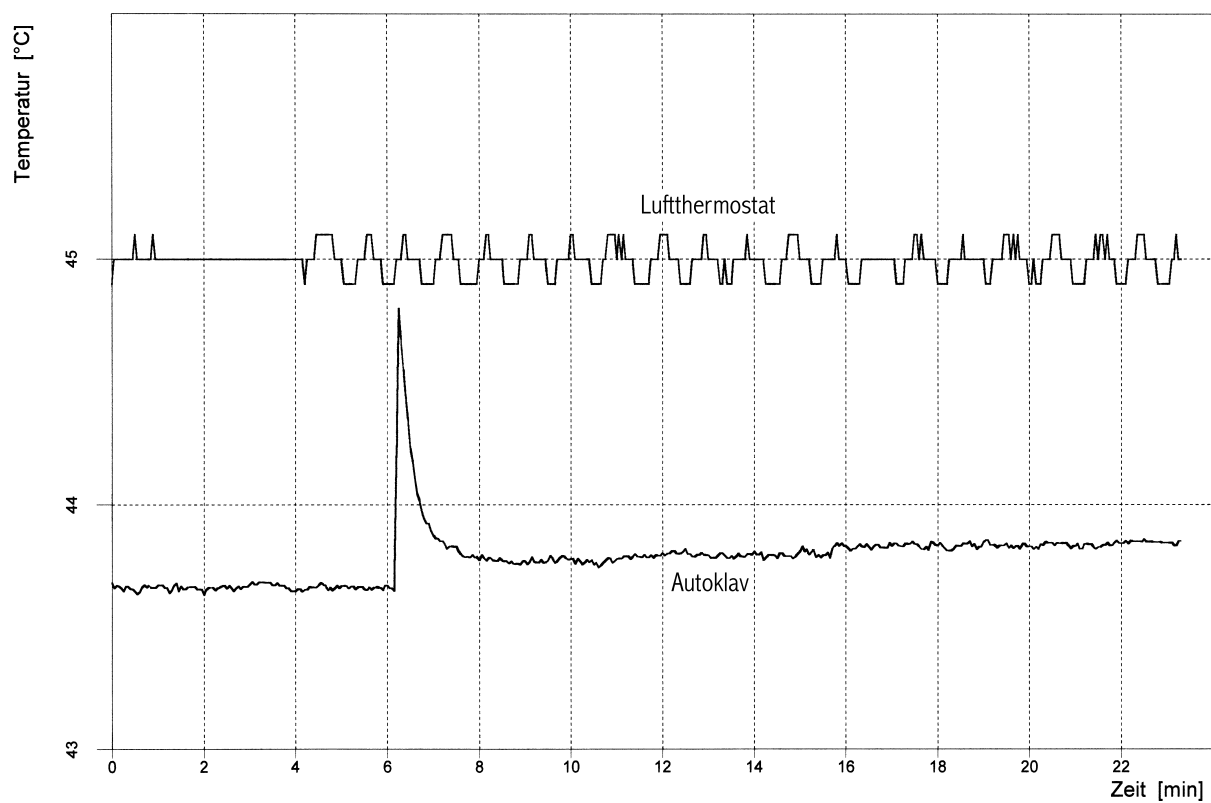


Abbildung III.25: Temperaturverlauf während eines unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.

Prinzipiell ist davon auszugehen, daß ein Probenrohr mit den anschließenden Volumina in den Kugelhähnen um so besser entleert wird, je mehr Kohlendioxid bei einer Injektion hindurchströmt. Hauptsächlich durch den Wärmeaustauscher (WA in Abb. III.3) bedingt, besitzt der Vordruckbereich ein großes Volumen. Es entspricht in etwa dem des Autoklavendruckbereichs. Dadurch wird bewirkt, daß eine relativ große Menge Kohlendioxid beim Druckausgleich durch das Probenrohr geschickt werden kann, ohne daß ein überaus hoher Druck im Vordruckbereich eingestellt werden müßte. Es sei empfohlen, mit Druckdifferenzen zwischen Vor- und Autoklavendruckbereich von 50 bar bis 100 bar zu arbeiten, um eine Injektion durch Druckausgleich vorzunehmen. Kleinere Druckunterschiede als 50 bar genügen in der Regel nicht, um das Injektionsgut wenigstens annähernd quantitativ in den Druckbehälter hineinzubefördern, wie das zuletzt beschriebene Experiment zeigt. Mit steigendem Differenzdruck verbessert sich die Vollständigkeit einer Injektion, ganz quantitativ kann sie dadurch aber auch nicht gemacht werden. Bei allzu hohem Druckunterschied kann ein Problem anderer Art auftreten: Je stärker ein Druckstoß in den Druckbehälter hinein ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich die PTFE-Dichtringe der Sichtfenster dadurch in ungünstiger Weise leicht verformen und daß infolgedessen Undichtigkeiten auftreten.

Bezüglich der Injektionsmethode des Druckausgleichs zwischen Vor- und Autoklavendruckbereich unter Verwendung der beschriebenen Kugelhahnapparatur kann festgestellt werden, daß qualitative Injektionen möglich sind. Ein quantitatives Überführen von Injektionsgut vom Probenrohr in den Druckbehälter ist dagegen ohne mehrfaches Nachspülen kaum realisierbar. Beim Injizieren mit noch vernünftig großen Druckdifferenzen bleiben in der Regel Reste des Injektionsgutes im Probenrohr und in den kleinen verwinkelten Hohlräumen in den Kugelhähnen, die trotz der Verwendung von Einsatzstücken (DE und ES in den Abbn. VII.26 und VII.28) bestehen, zurück. Da zumeist mehrere Male durch weitere Druckausgleiche nachgespült werden muß, um das Injektionsgut nahezu vollständig in den Druckbehälter zu überführen, werden kinetische Experimente unauswertbar gemacht, wenn die zu beobachtende Reaktion nicht sehr langsam ist. Da für die Nachspülvorgänge relativ viel Zeit aufgewendet werden muß, ist ein Teil der interessierenden Kinetik immer schon abgelaufen, bevor das Injektionsgut annähernd quantitativ in den Druckbehälter überführt ist.

Nachteilig ist auch, daß es durch die Injektion und die vorgenommenen Nachspülvorgänge im Autoklaven zu relativ großen Drucksteigerungen und zu kleineren Temperaturerhöhungen kommt. Zum einen verändert sich dadurch die optische Transmissionscharakteristik des Druckbehälterinhalts. Je stärker Druck und Temperatur im Autoklaven durch eine Injektion beeinflußt werden, desto weniger ist ein vor einer Injektion aufgenommenes Referenzspektrum als Vergleichsgrundlage für die Erstellung einer Kinetik geeignet. Zum anderen ist es kaum möglich, kinetische Untersuchungen unter ganz bestimmten Reaktionsbedingungen vorzunehmen. Es muß bei den Drücken und Temperaturen gemessen werden, die sich nach der Injektion und den Nachspülvorgängen einstellen. Wenn bei höheren Drücken in der Nähe des maximalen Arbeitsdruckes des Druckbehälters gearbeitet wird, muß ansonsten darauf geachtet werden, daß die Gefahr des Berstens der den Autoklavendruckbereich schützenden Berstscheibe besteht. Beim Einstellen hoher Drücke im Vordruckbereich ist zu berücksichtigen, daß im Luftthermostaten nicht über eine längere Zeit hinweg geheizt werden darf. Die damit verbundene relativ starke Drucksteigerung im Vordruckbereich könnte eventuell das Erreichen des minimalen Ansprechdrucks der dort verwendeten Berstscheibe bewirken.

Ein weiterer großer Nachteil der Methode des Injizierens mit der Kugelhahnapparatur ist, daß keine sehr kleinen Volumina injiziert werden können. Das kleinste verwendbare Probenrohr hat ein Volumen von ca. 0,8 mL. Hierzu muß noch das Zusatzvolumen von 0,70 mL gerechnet werden, das sich durch die angrenzenden Hohlräume in den Kugelhähnen ergibt. Demnach ist es nicht möglich, kleinere Volumina als ca. 1,5 mL zu injizieren. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß es zur Untersuchung der Eigenschaften von Mikroemulsionen von

großem Vorteil ist, wenn durch Injektionen sehr kleine Volumina (100  $\mu\text{L}$  bis 500  $\mu\text{L}$ ) in den Druckbehälter eingebracht werden können. Selbst wenn an der Kugelhahnapparatur noch etwas kürzere Probenrohre angebracht werden könnten, würde dies wenig Verbesserung bringen. Die Kugelhähne sind wegen der relativ großen Hohlräume in ihrem Inneren viel zu grobe Werkzeuge, als daß ein Injizieren so kleiner Volumina mit ihnen möglich gemacht werden könnte. Zwischen dem relativ kleinen Aufnahmevermögen der verwendbaren Probenrohre und dem vergleichsweise großen Zusatzvolumen der beiden Kugelhähne besteht ohnehin ein Mißverhältnis. Nur durch die Verwendung der Dreheinsatzstücke (DE in den Abbn. VII.26 und VII.28) wird verhindert, daß die von einer Beschickung mit Injektionsgut betroffenen Hohlräume in den Kugelhähnen ein größeres Volumen haben als die Hälfte der hergestellten Probenrohre (siehe Tab. III.7).

Neben den Grenzen und den Problemen, die sich für das Experimentieren durch den Versuchsaufbau und die benützten Geräte ergeben, gibt es große technische Probleme mit der Kugelhahnapparatur. Zum einen funktioniert das mechanische System zur Einstellung der drei Kugelhahnpositionen, bestehend aus einer Mitnehmerscheibe, einer Scheibe mit einer Nocke und zwei Schaltern, nur sehr unzuverlässig. Trotz mehrfacher Überarbeitung in der Elektronikwerkstatt konnten die Probleme damit nicht behoben werden. Zum anderen kommt es bei höheren Drücken in den Kugelhähnen nicht immer, aber sehr häufig zu Verklemmungen, deren Ursache noch nicht genau ermittelt wurde. Möglicherweise ist ein Typ der verwendeten und unverzichtbaren Einsatzstücke (BE, DE und ES in den Abbn. VII.26 und VII.28) dafür verantwortlich, vielleicht wurden beim häufigen Zerlegen und Zusammenbauen der Kugelhähne aber auch Beschädigungen an den Sitzträgern (ST in den Abbn. VII.26, VII.27 und VII.28) hervorgerufen, die das Blockieren bewirken.

Um die Kugelhahnapparatur ein weiteres Mal zu überarbeiten, könnten zum Beispiel noch folgende Verbesserungsversuche vorgenommen werden: Zum einen sollte das bestehende System zur Einstellung der Kugelhahnpositionen durch eines ersetzt werden, das nicht mit Hilfe von Schaltern, sondern unter Verwendung von Lichtschranken funktioniert. Zum anderen könnte versucht werden, ob sich die Kugelhähne durch den Einsatz von noch stärkeren Servomotoren besser drehen lassen. Auch könnten Zahnradgetriebe mit einer noch kleineren Übersetzung eingebaut werden. Da die experimentellen Möglichkeiten mit der Kugelhahnapparatur nicht allzu vielversprechend sind, selbst wenn sie tadellos funktionieren sollte, scheinen weitere Bemühungen zur Verbesserung ihrer Funktionalität jedoch nicht sehr sinnvoll zu sein.

Die technischen Probleme mit der Kugelhahnapparatur konnten trotz intensiver und vielseitiger Bemühungen nicht behoben werden. Aus diesem Grund und weil quantitative Injektionen im betreffenden Versuchsaufbau nicht in zufriedenstellender Weise möglich sind, wurde nach neuen Konzepten gesucht, um eine Injektion in den unter Druck stehenden Autoklaven zu ermöglichen. Es folgten die bereits vorgestellten Versuche mit den HPLC-Pumpen (P2 gemäß Tab. III.1) und dem elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI gemäß Tab. III.1), die zu sehr viel besseren Ergebnissen führten.

### III.3.1.7 Einsatzschale

Um in komprimiertem Kohlendioxid Reaktionen absorptionsspektrophotometrisch beobachten zu können, ist es zunächst notwendig, daß die beiden Reaktionskomponenten oder ein Enzym und ein Substrat so lange getrennt voneinander vorliegen, bis im Druckbehälter die gewünschten Druck- und Temperaturbedingungen eingestellt sind und bis des weiteren für die Erfassung von Meßdaten alles vorbereitet ist. Nach Aufnahme eines Referenzspektrums müs-

sen die Reaktionspartner dann zusammengeführt werden, und es kann eine Kinetikmessung erfolgen.

Eine Möglichkeit, den gegebenen Notwendigkeiten Folge zu leisten, ist es, nur einen der an einer Reaktion beteiligten Stoffe im Druckbehälter vorzulegen, hierauf die gewünschten Bedingungen einzustellen und anschließend den noch fehlenden Reaktionspartner in den unter Druck stehenden Autoklaven zu injizieren. Es wurden hierzu bereits mehrere Varianten vorgestellt (siehe Punkt III.3.1.6). Bei diesen treten einesteils technische Komplikationen auf (siehe die Punkte III.3.1.6.1.2.1 und III.3.1.6.2) und anderenteils werden die eingestellten Druck- und Temperaturbedingungen durch ein Injizieren nicht unwesentlich verändert (siehe die Punkte III.3.1.6.1.1 und III.3.1.6.2). Für eine der beschriebenen Injektionsvarianten steht ein benötigtes Gerät nicht zur Verfügung (siehe Punkt III.3.1.6.1.2.2).

Wegen der apparativen und/oder experimentellen Schwierigkeiten beim Injizieren wurde noch eine andere Strategie zur kontrollierten Zusammenführung von Reaktionspartnern in komprimiertem Kohlendioxid getestet. Eine Alternative zur Injektion kann prinzipiell die Verfahrensweise sein, daß von Beginn eines Versuchs an beide Reaktionspartner in getrennter Weise im Druckbehälter vorgelegt werden und daß die Trennung zu einem bestimmten geeigneten Zeitpunkt, welcher der Meßbeginn sein kann, durch einen mechanischen Eingriff aufgehoben wird. Quantitatives Arbeiten ist nach dieser Experimentiermethode grundsätzlich möglich.

In einem ersten ganz einfachen Versuch wurde einer von zwei Reaktionspartnern am Boden des Druckbehälters vorgelegt. Der andere wurde in fester Form seitlich auf den oberen Rand des Rührblattes (15d in Abb. III.7) gegeben, welches an die durch den Autoklavendeckel führende Rührwelle (15c in Abb. III.7) des MagneDrive® II-Rührers (siehe Punkt III.3.1.1.3.2) angeschraubt ist. Nach Einstellen bestimmter Druck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven und nach Treffen aller sonstigen Vorbereitungen zum Messen sollte der obenliegende Reaktionspartner durch manuelles Hin- und Herbewegen des Umlaufgehäuses mit externer Magneinheit (15b in Abb. III.7) vom Rührblatt heruntergerüttelt werden. Danach erst sollte der auf dem Druckbehälterboden liegende Rührfisch zum Durchmischen des Autoklaveninhalts in Bewegung versetzt werden. Es wurde bewußt hingenommen, daß sich vor dem eigentlichen Zusammenführen der Reaktionspartner von beiden eine gewisse Menge im Kohlendioxid lösen würde und daß deswegen ein Teil der zu erwartenden Reaktion schon im Vorfeld ablaufen würde. Allerdings war geplant, das Vermischen der Reaktionspartner unverzüglich nach der Aufnahme des zur Erstellung einer Kinetik notwendigen Referenzspektrums vorzunehmen und gleich anschließend den Hauptteil der Messung erfolgen zu lassen. Der Versuch, eine Reaktionskinetik in komprimiertem Kohlendioxid nach der soeben beschriebenen Verfahrensweise absorptionsspektrophotometrisch zu beobachten, scheiterte daran, daß es nicht ohne weiteres möglich ist, den Druckbehälter ohne starke Verwirbelungen zu befüllen. Beim ersten Einlassen gelangt das aus der Gasflasche kommende Kohlendioxid mit einem Überdruck von ca. 50 bar in den Autoklaven. Der mit großem Druckunterschied geschehende Gaseintritt bewirkt starke Turbulenzen im Druckbehälter, die dazu führen, daß der auf dem Rührblatt liegende Feststoff zum größten Teil heruntergewirbelt wird. Noch bevor überhaupt bestimmte Druck- und Temperaturbedingungen im Autoklaven eingestellt werden können, ist dadurch die räumliche Trennung der beiden Reaktionspartner schon zunichte gemacht.

Um dem Problem der Verwirbelung entgegenzutreten, wurde eine spezielle Vorrichtung entwickelt, die es ermöglicht, einen Reaktionspartner in einer kleinen Schale mit Deckel im Druckbehälter vorzulegen. Das Öffnen und Bedecken dieses Behältnisses ist auf mechanische Art und Weise unter Ausnützen der magnetisch übertragenen Drehbewegung der Rührwelle des MagneDrive® II-Rührers möglich. Die Schale bietet neben dem Vorzug, daß ihr Inneres bei aufgesetztem Deckel während des Befüllens des Druckbehälters nicht von Turbulenzen erfaßt wird, zusätzlich die Möglichkeit, nicht nur Feststoffe, sondern auch Flüssigkei-

ten und Lösungen in abgetrennter Weise in den Autoklaven einzusetzen. Abbildung VII.29 zeigt eine dreidimensionale Gesamtdarstellung der Einsatzschale aus Edelstahl, die in der für die Chemiefakultät zuständigen Feinmechanikwerkstatt der Universität Regensburg angefertigt wurde. Mit Bemaßungen versehene Zeichnungen der Einzelbauteile sind durch Abbildung VII.30 gegeben. Die Einsatzschale wird unter Verwendung einer Befestigungsplatte an der Unterseite des Stopfens des Autoklavendeckels angebracht. Hierzu werden geeignete Schrauben aus edlem Material von unten her durch die entsprechenden Bohrungen (3,4 mm Durchmesser) der Befestigungsplatte geführt und in die M3-Gewindebohrungen des Autoklavendeckels (siehe Ds3 in Abb. VII.15) eingeschraubt. Die zur Halterung dienende Kreisplatte besitzt mittig ein Loch, das groß genug ist, um die Rührwelle des MagneDrive® II-Rührers ungehindert hindurchtreten zu lassen. Vier weitere Löcher (4 mm Durchmesser) verhindern, daß die durch den Deckel führenden Durchgangsbohrungen (siehe Ds2 in Abb. VII.15) versperrt werden. Die Aufhängung der Schale knapp unterhalb der Sichtfenster gelingt mit Hilfe von vier Stangen. Auf der unteren Seite sind diese in die Schale eingeschraubt. Auf der oberen Seite sind sie durch entsprechende Bohrungen (2 mm Durchmesser) durch die Befestigungsplatte hindurchgeführt und mit Hilfe von versenkbaren Gewindescheiben und Gegenmuttern daran verankert. Die Lage der Stangen im Druckbehälterinneren ist so gewählt, daß der Lichtdurchlaß durch die beiden gegenüberliegenden Sichtfenster des Autoklaven nicht beeinträchtigt wird. Auch wird die Sicht durch das vordere Schauglas in den Druckbehälter hinein durch die Stangen fast nicht behindert. Vom Durchmesser her ist die Schale so beschaffen, daß sie vom dickwandigen Hohlzylinder trotz des in seinen Innenraum hineinragenden Pt100-Temperaturfühlers (III.3.1.1.1.2.3) aufgenommen werden kann. Beim Vorbeiführen des Thermometerüberstandes an der Schale ist das Edelstahlgefäß etwas schräg zu halten. Danach kann der dickwandige Hohlzylinder normal mit dem Autoklavendeckel verschraubt werden. Die Schale wird von den Stangen so im Autoklaveninneren gehalten, daß zwischen ihr und dem Boden der Druckbehälterkammer etwa 12 mm Abstand verbleiben. So kann gerade noch einer der bereits vorgestellten 8 mm starken BOLA-Power-Magnetrührstäbe (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) zum Zwecke des Durchmischens des Autoklaveninhalts verwendet werden, wenn mit der Einsatzschale experimentiert wird. Innerhalb der Schale, die ein Fassungsvermögen von etwa 1,5 mL hat, kann mit einem kleinen Magnetrührfisch gerührt werden. Geeignet sind zum Beispiel 10 mm lange und 3 mm starke Mikromagnetrührstäbchen (Art.-Nr.: 442H9109) mit PTFE-Ummantelung von der Firma Merck Eurolab GmbH (Darmstadt). Der kleine Magnetrührfisch wird vom Magnetfeld des auf dem Boden der Druckbehälterkammer liegenden BOLA-Power-Magnetrührstabes ohne weiteres mitgerissen, wenn die Schale mit einer Flüssigkeit oder einer kleinen Menge eines Pulvers beschickt ist. Nur wenn zu viel Feststoff eingesetzt ist, kann das Mikromagnetrührstäbchen in seiner Rotation blockiert werden. Von oben her kann auf die Schale ein Deckel aufgesetzt werden. Ein druckdichter Verschuß damit ist aber nicht möglich. Die Gründe dafür sind, daß der Deckel mit einer durchgängigen Gewindebohrung versehen ist und daß er nicht fest genug auf die Schale aufgepreßt werden kann. Er kann aber verhindern, daß das eingesetzte Gut während des Befüllens des Autoklaven mit Kohlendioxid von Turbulenzen erfaßt und auf den Boden der Druckbehälterkammer gewirbelt wird. Außerdem kann der aufgesetzte Deckel die Diffusion von in Kohlendioxid gelösten Stoffen in die Schale hinein und aus ihr heraus erschweren. Unterstützt wird dies durch einen O-Ring aus Perbunan mit einem Innendurchmesser von 22 mm und einer Stärke von 2 mm, der zwischen Schale und Deckel in eine Ringnut eingelegt ist. Das abgedeckte Behältnis ermöglicht es, einen Reaktionspartner über einen gewissen Zeitraum hinweg innerhalb des Druckbehälters mit guter Effektivität getrennt von einem anderen zu halten. Ein druckdichter Verschuß der Schale durch ihren Deckel wäre im übrigen nicht zweckmäßig. Würde sie unter Atmosphärendruck beschickt und geschlossen werden und sollte sie dann innerhalb des Druckbehälters bei höherem Druck geöffnet werden, so wäre dies wegen des hohen Differenzdrucks nicht möglich. Die Einsatzschale wäre somit unbrauchbar. Gerade weil der Deckel die Schale nicht druckdicht

die Schale nicht druckdicht verschließt, ist sein Abheben unter Druckbedingungen problemlos möglich. Der Öffnungsmechanismus funktioniert dabei folgendermaßen: Ein Bügel greift mit dem kurzen Schraubzapfen an seinem unteren Ende in die mittig im Deckel angebrachte Gewindebohrung ein. Oben ist er mit Hilfe einer Überwurfmutter und einer kleinen horizontal angeschweißten Kreisplatte fest an die Rührwelle (15c in Abb. III.7) des MagneDrive® II-Rührers angeschraubt. Damit der Bügel in eine Stellung gebracht werden kann, in der er den Lichtdurchlaß durch den Druckbehälter nicht behindert, ist er in seinem Mittelteil als rechteckiger Rahmen ausgebildet. Durch das nach vorne gerichtete Schauglas des Autoklaven kann kontrolliert werden, ob die gewünschte Ausrichtung vorliegt. Wird am Umlaufgehäuse (15b in Abb. III.7) des MagneDrive® II-Rührers im Uhrzeigersinn gedreht, so wird der Schalenendeckel entlang des Gewindes am unteren Zapfen des Bügels nach oben geschraubt. Er kann der Drehbewegung nicht folgen, da die vier Stangen, welche die Schale halten, durch ihn hindurchgeführt sind. Es ist möglich, den Deckel um etwa zwei bis drei Millimeter anzuheben. Wird am Umlaufgehäuse im Gegenuhrzeigersinn gedreht, so kann er anschließend wieder abgesenkt werden.

Um zu testen, mit welcher Charakteristik ein Feststoff aus der Einsatzschale heraus in den Druckbehälter eingebracht werden kann, wurde folgendes Experiment vorgenommen: Unter Atmosphärendruck wurde die Schale mit 10 mg o-Nitrophenylpalmitat (siehe Punkt IV.1.6.2) beschickt, mit einem kleinen Rührfisch versehen und anschließend geschlossen. In den dickwandigen Hohlzylinder wurde ein BOLA-Power-Magnetrührstab eingelegt. Anschließend wurde der Edelstahlzylinder an den Autoklavendeckel angeschraubt. Nach Einstellen einer Temperatur von 30 °C und eines Drucks von 380 bar wurde ein Referenzspektrum aufgenommen. Der Bügel war dabei so gestellt, daß das Licht ungehindert durch die Mitte seines Rechteckrahmens hindurchtreten konnte. Im Anschluß daran wurde durch manuelles Drehen im Uhrzeigersinn am Umlaufgehäuse des MagneDrive® II-Rührers der Deckel von der Schale abgehoben. Es wurde darauf geachtet, daß bei Beendigung dieses Vorgangs der Bügel wieder in einer Position stand, die keine Behinderung für den Lichtdurchlaß durch den Autoklaven darstellt. Anschließend wurde der bis dahin stillstehende BOLA-Power-Magnetrührstab am Druckbehälterboden auf eine mittlere Rührgeschwindigkeit gebracht. Ohne Zeitverzug wurde gleich darauf eine zeitabhängige absorptionsspektrophotometrische Datenaufnahme gestartet. Abbildung III.26 zeigt den bei einer Wellenlänge von 310 nm über einen Zeitraum von fast eineinhalb Stunden hinweg beobachteten Extinktionsverlauf. o-Nitrophenylpalmitat weist bei der betreffenden Wellenlänge eine Absorption auf. Die aufgenommene Kurve strebt in exponentieller Weise auf die Angleichung an einen Maximalwert zu. Sie spiegelt einen Teil des Löseprozesses des Esters im Kohlendioxid der Druckbehälterkammer wider. Einige der Abweichungen vom ideal exponentiellen Kurvenverlauf lassen sich dadurch erklären, daß zu verschiedenen Zeiten während der Messung der aufgrund von Undichtigkeiten unter eine bestimmte Schwelle abgesunkene Druck im Autoklaven durch Zufuhr von Kohlendioxid aus dem Vordruckbereich nachgeregelt wurde. Innerhalb des Beobachtungszeitraums von ca. 85 Minuten lief der Löseprozeß des o-Nitrophenylpalmitats im Kohlendioxid nicht in annähernd vollständiger Weise ab. Dies kann zum einen auf die relativ große Menge des in die Schale eingesetzten Esters zurückgeführt werden. Zum anderen strömt das durch den BOLA-Power-Magnetrührstab bewegte Kohlendioxid der Druckbehälterkammer offenbar nicht so stark durch den schmalen Öffnungsspalt zwischen der Schale und ihrem Deckel hindurch, wie es für einen rasch ablaufenden Löseprozeß erforderlich wäre. Auch das in der Schale verwendete Mikromagnetrührstäbchen bewirkt keine ausreichende Beschleunigung des Lösevorganges.

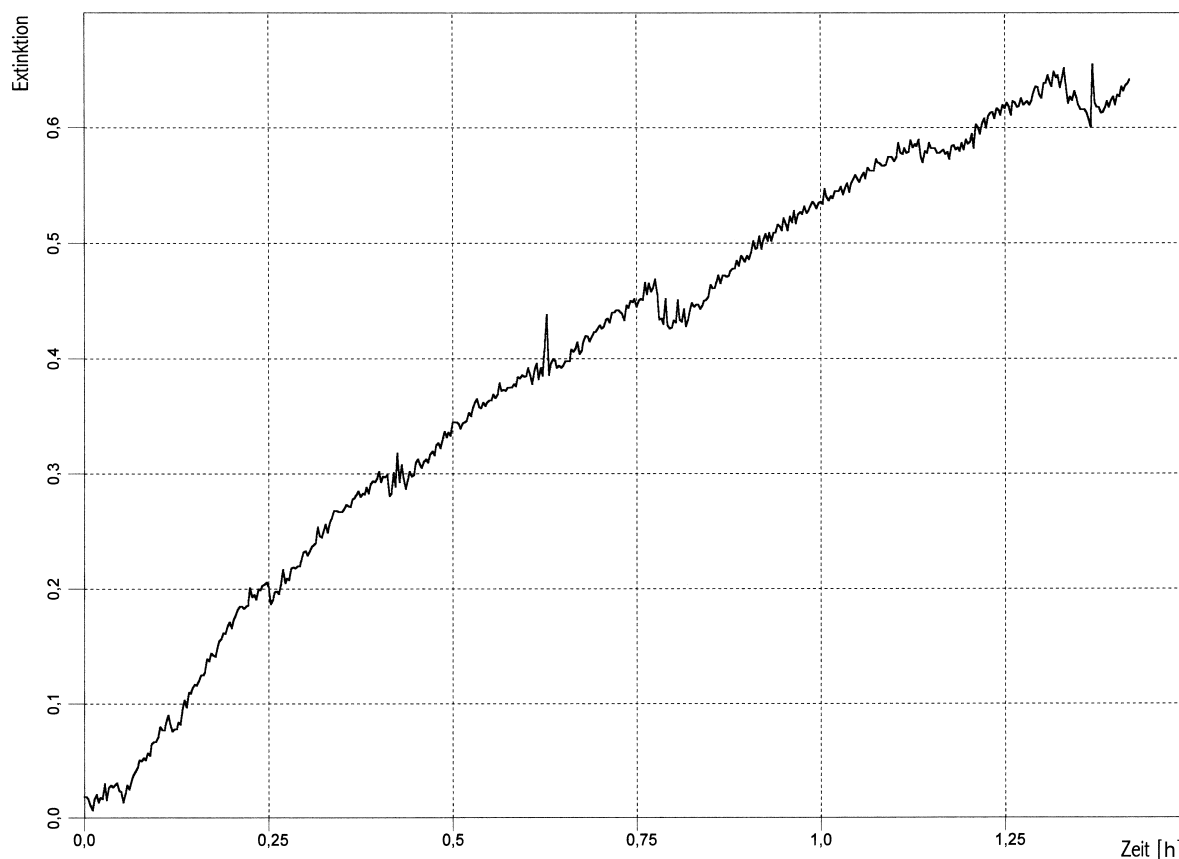


Abbildung III.26: Extinktionsverlauf bei 310 nm während eines unter diesem Punkt beschriebenen Experiments.

Der gewichtigste Nachteil bei der Verwendung der Einsatzschale zur kontrollierten Zusammenführung zweier Reaktionspartner in komprimiertem Kohlendioxid ist, daß das Herauslösen des in der Schale vorgelegten Stoffes langsam erfolgt. Die Beobachtung von Reaktionskinetiken ist dadurch in ganz erheblichem Maße erschwert. Eine effektivere Durchmischung von Schalen- und Autoklaveninhalt ist aus räumlichen Gründen kaum realisierbar. Ein höheres Anheben des Deckels zur Vergrößerung des Öffnungsspalts ist zum Beispiel nicht möglich, weil hierfür der Bügel mit seinem Schraubzapfen so verändert werden müßte, daß es durch ihn zu einer Beeinträchtigung des Lichtdurchlasses durch den Autoklaven käme. Würde man die Rührwelle verkürzen und die Schale oberhalb der Sichtfenster positionieren, so könnte ein höheres Anheben des Deckels nach dem gleichen Öffnungsprinzip verwirklicht werden. Wegen der großen Distanz zum unter dem Druckbehälter stehenden Magnetrührer ist ein Rühren durch einen Magnetrührfisch innerhalb der Schale dann jedoch nicht mehr möglich. Eine schnellere Vermischung von Schalen- und Autoklaveninhalt kann auf diesem Wege nicht erzielt werden.

Auch ist bei der Verwendung der Einsatzschale von Nachteil, daß eine gänzliche Abtrennung des in sie eingebrachten Stoffes vom restlichen Druckbehältermedium nicht möglich ist. Um die Schale noch öffnen zu können, wenn der Autoklav unter einen höheren Druck gesetzt ist, muß sie undicht sein. Der Differenzdruck zwischen der Druckbehälterkammer und dem Schaleninneren würde ansonsten das Anwenden einer allzu großen Kraft zum Abheben des Deckels notwendig machen. Die somit zwar eingeschränkte, aber dennoch vorhandene Diffusion zwischen dem Inneren der abgedeckten Schale und der Autoklavenkammer bewirkt, daß zwei Reaktionspartner in komprimiertem Kohlendioxid früher als dies gewollt ist in einem gewissen Ausmaß aufeinandertreffen und miteinander reagieren können. Das Beob-



achten einer Reaktion ganz von Anfang an ist beim Experimentieren mit der Einsatzschale nicht möglich.

Des weiteren ist zu erwähnen, daß sich oberhalb des Deckels der Einsatzschale ein Gebiet befindet, das von der durch den BOLA-Power-Magnetührstab erzeugten Strömung kaum erfaßt wird. Stoffe, die in die Druckbehälterkammer eingesetzt sind und die sich in Kohlendioxid schlecht lösen, lagern sich daher bevorzugt auf dem Schalendeckel ab. Im ungünstigsten Fall kann dadurch sogar der Lichtdurchlaß durch den Autoklaven beeinträchtigt werden.

Vorteile des Verfahrens, zwei Reaktionspartner zunächst innerhalb des Druckbehälters in getrennter Weise vorzulegen und sie anschließend zusammenzuführen, bestehen darin, daß sich die Druck- und Temperaturbedingungen während eines Versuchsablaufs nicht verändern, wenn man von den Effekten immer vorhandener geringer Undichtigkeiten absieht. Des weiteren kann die Anschaffung teurer Geräte entfallen. Auch die beschriebene Einsatzschale verbindet diese aufgeführten Vorteile mit sich. Sie kann außerdem in allen Apparaturaufbauten (siehe Punkt III.1), die in dieser Arbeit beschrieben sind, als Funktionserweiterung verwendet werden.

Es seien noch kurz zwei weitere Methoden umrissen, die eventuell das getrennte Vorlegen und anschließende Zusammenführen von Reaktionspartnern im unter Druck stehenden Autoklaven ermöglichen können. In beiden Fällen ist wieder die Verwendung des MagneDrive<sup>®</sup> II-Rührers unverzichtbar, da mit seiner Hilfe mechanische Kräfte ins Innere des Autoklaven übertragen werden können.

Eine Möglichkeit wäre es, an die Unterseite des Deckelstopfens eine Ampullenbrechmaschine anzubauen. Eine Flüssigkeit oder eine Lösung wäre dort innerhalb einer Ampulle unbegrenzt lange unter Druck und in abgetrennter Weise lagerbar. Zu einem bestimmten Moment könnte die Ampulle mittels einer durch den MagneDrive<sup>®</sup> II-Rührer übertragenen Krafteinwirkung zerbrochen werden. Unter Umständen wäre es notwendig, auch eine Vorrichtung zum Auffangen der entstehenden Glassplitter anzubringen, damit der Rührfisch am Boden der Druckbehälterkammer nicht durch herabgefallene Bruchstücke in seiner Rotation behindert wird. Es müßte außerdem noch herausgefunden werden, inwieweit unter Atmosphärendruck hergestellte Glasampullen überhaupt mit Druck belastet werden können, ohne zu brechen. Nach dem Beschicken eines einseitig geschlossenen Glasröhrchens muß das noch geöffnete Ende verschlossen werden. Wegen der beim Zuschmelzen auftretenden Hitze können nur nicht brennbare Flüssigkeiten und Lösungen in Ampullen eingearbeitet werden. Die Experimentiermöglichkeiten sind dadurch begrenzt. Anstatt Ampullen könnten jedoch auch mit Gummistopfen verschlossene Glasröhrchen in der Brechmaschine verwendet werden. Vermutlich ist ein Eindringen von Kohlendioxid in diese Röhrchen möglich. Dadurch wäre die Wahrscheinlichkeit ihres Berstens wegen eines zu großen Differenzdruckes zwischen ihrem Inneren und der äußeren Umgebung herabgesetzt. Die Menge an Beschickungsgut, die am Gummistopfen vorbei aus einem Glasröhrchen herausdiffundieren kann, ist vermutlich vernachlässigbar klein. Um Genaueres aussagen zu können, müßten erst noch entsprechende Versuche vorgenommen werden.

Eine andere Möglichkeit bestünde darin, eine Schale mit einer speziellen Auswurf-funktion in den Druckbehälter einzubringen. Sie könnte ähnlich wie die beschriebene Einsatzschale an der Unterseite des Stopfens des Autoklavendeckels befestigt werden, und sie sollte oberhalb der Sichtfenster positioniert werden. Um die Schale in geeigneter Weise befüllen zu können, muß sie oben über einen abnehmbaren Deckel verfügen. Ihr Boden sollte eine nach unten hin zu öffnende Klappe besitzen. Durch eine Arretierung muß letztere gegen den Zug einer Feder geschlossen gehalten werden können. Wenn die Rührwelle durch manuelles Drehen am Umlaufgehäuse in eine bestimmte Position gebracht wird, sollte die Arretierung ausrasten, so daß die Klappe durch die Feder aufgezo-gen wird und das auf sie gelegte Pulver aus

der Schale herausgeschleudert wird. Die ausgeworfene Substanz fällt dann auf den Druckbehälterboden und kann durch den BOLA-Power-Magnetrührstab bestens in Lösung gebracht werden. Klappe und Deckel sollten die Schale nicht vollständig abdichten, aber doch die Diffusion zwischen ihrem Inneren und der umgebenden Druckbehälterkammer effektiv behindern.

Da eine Trennung und eine anschließende Zusammenführung zweier Reaktionspartner innerhalb des Druckbehälters in der Regel mit größeren experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist, sei empfohlen, statt dessen eine der besser funktionierenden Injektionsmethoden anzuwenden.

### III.3.1.8 Spiegeleinsatz

Vor allem, wenn es darum geht, eine Aussage darüber zu treffen, ob sich eine in den Druckbehälter eingesetzte Verbindung vollständig im Kohlendioxid gelöst hat oder nicht, ist es von Interesse, auf den Druckbehälterboden sehen zu können. Ohne ein Hilfsmittel ist dies durch das vordere Schauglas des Autoklaven nicht möglich. Der Blickwinkel ist durch die geometrische Beschaffenheit des Sichtfensters hierfür zu stark begrenzt. Um auf den Boden des unter Druck stehenden Druckbehälters sehen zu können, wurde in Zusammenarbeit mit der zuständigen Feinmechanikwerkstatt der Universität Regensburg ein speziell eingepaßter Spiegeleinsatz entwickelt. Er wurde vollständig aus Edelstahlmaterialien angefertigt. Eine dreidimensionale Darstellung zeigt Abbildung VII.31.

Stabilität und Standfestigkeit gibt dem Spiegeleinsatz ein Bauteil, das als Standring bezeichnet sei. Es wurde durch Bohren und Fräsen aus einem einzigen zylindrischen Edelstahlstück hergestellt. Das Obere dieses Bauteils ist ein 5,3 mm hoher Ring mit 39 mm Außen- und 33,5 mm Innendurchmesser, der an einer bestimmten Stelle mit einem 3 mm breiten Spalt versehen ist. Unten hat er vier 8,2 mm hohe und 2,5 mm breite schlanke Füßchen. Damit der Standring gut in den Druckbehälter hineinpaßt, ist er an verschiedenen Stellen zurechtgeschliffen. Wegen der Höhe der Füßchen kann der BOLA-Power-Magnetrührstab (siehe Punkt III.3.1.1.6), der 8 mm stark ist, den Ring des Bauteils gerade nicht mehr berühren, wenn er sich ruhig und ohne zu hüpfen auf dem Autoklavenboden dreht. Der Standring ist aus mehreren Gründen mit Füßchen versehen und nicht nur als gespaltener Ring ausgebildet: Zum einen gibt es in der ausgeführten Form keine Verkantungsprobleme beim Einsetzen und zum anderen steht der Spiegeleinsatz auf den vier Füßchen besser. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist für sie immer genug Platz zum Aufsetzen auf den Autoklavenboden vorhanden, auch wenn dort eine größere Menge eines festen oder wachsartigen Stoffes (zum Beispiel eines Tensids) vorgelegt wurde. Der wichtigste Grund für das Vorhandensein der Füßchen ist jedoch, daß am Druckbehälterboden keine Bereiche existieren dürfen, die von der durch den BOLA-Power-Magnetrührstab erzeugten Strömung nicht erfaßt werden und in denen sich Ablagerungen bilden können. Bei einem Standstück, das vollständig als gespaltener Ring ausgebildet ist, bestünde eine solche Zone zwischen dem Bauteil und der Druckbehälterwand. Ein auf schlanke Füßchen gestellter schmaler Ring dagegen läßt strömungsberuhigte Nischen kaum entstehen.

Direkt neben dem Spalt ist eine Stange mit 2 mm Durchmesser von oben her in den Standring eingeschraubt. Gegenüber ihrem mit Gewinde versehenen Ende ist sie 14 mm weit umgebogen. Sie ragt nach dem Einschrauben 58 mm über den Standring hinaus und besitzt seitlich einen Haken. Genau gegenüber dieser Stange ist noch eine weitere in den Standring eingeschraubt. Sie hat die gleichen Abmessungen, verfügt aber über keinen Haken. Die beiden Stäbe ermöglichen ein leichtes Einsetzen und Herausnehmen des Spiegeleinsatzes. Sie seien als Griffstäbe bezeichnet. Der Haken dient dazu, den in das Druckbehälterinnere hinein-

ragenden Temperaturfühler zu umgreifen. Auf diese Art und Weise wird ein Verrücken des Spiegeleinsatzes verhindert, selbst wenn der BOLA-Power-Magnetührstab einmal gegen eines der Füßchen des Standrings stoßen sollte. Der Haken ist 33 mm oberhalb des Bodens, auf dem die gesamte Vorrichtung steht, an den vollständig eingeschraubten Stab angeschweißt.

Über eine oben im Winkel von 45° zum Spalt angeschraubte Gelenkvorrichtung ist eine polierte Metallplatte, die als Spiegel fungiert, am Standring befestigt. Die Platte kann in verschiedenen Neigungen durch ein kleines Schraubchen (M2 x 5 mm) und eine Gegenmutter fixiert werden. Sie ist 26 mm breit und 30 mm lang. Aus Platzgründen ist der Rand auf der Seite des Griffstabes mit Haken unten mit einer Aussparung versehen, und die gegenüberliegende untere Ecke ist abgeschrägt. Wird die Platte nicht allzu stark nach unten gekippt, dann wird der durch den Druckbehälter gehende Lichtstrahl durch sie nicht behindert.

Für einen Einsatz in komprimiertem Kohlendioxid ist eine spiegelnd polierte Metallplatte gegenüber einem gewöhnlichen Glasspiegel zu bevorzugen. Dies begründet sich folgendermaßen: Gläserne Spiegel werden gewöhnlich so hergestellt, daß auf eine sorgfältig gereinigte Glasoberfläche chemisch eine dünne Silberschicht aufgebracht wird. Zum Schutz vor mechanischer Beschädigung wird diese anschließend mit einem Lacküberzug versehen. Da letztere in komprimiertem Kohlendioxid vermutlich gelöst wird, sind normale Glasspiegel für die Verwendung im Druckbehälter wohl nicht geeignet. Des weiteren ist ihre Zerbrechlichkeit ein großer Nachteil. Bei Benützung einer polierten Metallplatte als Spiegel besteht weder ein Fragilitätsproblem, noch wirkt das komprimierte Kohlendioxid zerstörerisch ein. Es sind lediglich einige chemische Einflüsse zu vermeiden. Zum Beispiel kann die spiegelnde Metallplatte durch relativ stark oxidierend wirkende Substanzen (wie etwa Iod) oder sehr aggressive Säuren blind gemacht werden. Mit Kaliumpermanganat sollte nicht gearbeitet werden. Hiermit besteht das Problem vor allem darin, daß sich wegen des Kontakts mit dem Material des Druckbehälters und des Spiegeleinsatzes stets ein wenig Braunstein bilden kann, welcher sich unter anderem auf der polierten Metallplatte niederschlägt. Letztere verliert dadurch an Fähigkeit zu spiegeln. Werden die genannten chemischen Einflüsse vermieden, so gibt es keine weiteren Probleme bei der Verwendung einer polierten Metallplatte als Spiegel.

Beim Einbringen des Spiegeleinsatzes in die Druckbehälterkammer ist dieser unter Nützen des Spaltes am Standring an dem Thermofühler (siehe Punkt III.3.1.1.2.3) vorbeizuführen, der ins Autoklaveninnere hineinragt. Damit dies möglich ist, muß das Pt100-Widerstandsthermometer am linken hinteren Hochdruckverschraubungsanschluß des dickwandigen Hohlzylinders (siehe die Abbn. VII.6 und VII.10) angebracht sein. Anderenfalls kann der Spiegeleinsatz nicht verwendet werden. Anschließend wird der Haken des betreffenden Griffstabes um den Überstand des Widerstandsthermometers gelegt, und die gesamte Vorrichtung wird auf den Druckbehälterboden gestellt. Da der gesamte Spiegeleinsatz 71,5 mm hoch ist, kann der dickwandige Hohlzylinder nur dann an den Druckbehälterdeckel angeschraubt werden, wenn das Rührblatt (15d in Abb. III.7) von der Rührwelle (15c in Abb. III.7) des druckfest gekapselten Rührers (siehe Punkt III.3.1.1.3.2) abgenommen wurde. Zwischen den beiden umgebogenen Enden der verwendeten Griffstäbe verbleibt nur gerade so viel Platz, um die Rührwelle hindurchtreten zu lassen. Der MagneDrive® II-Rührer kann demnach nicht gleichzeitig mit dem Spiegeleinsatz verwendet werden. Das Rührblatt könnte auch dann nicht auf der Rührwelle verbleiben, wenn kürzere Griffstäbe in den Standring eingeschraubt werden würden. Es bestünde nämlich ein gewisser Platzkonflikt mit der in unterschiedliche Stellungen neigbaren spiegelnden Metallplatte.

Ist der Spiegeleinsatz in die Druckbehälterkammer eingesetzt und sieht man durch das vordere Schauglas in den Autoklaven hinein, so ermöglicht die spiegelblank polierte Metallplatte einen Blick auf den Boden. Je nachdem, wie die Platte geneigt ist, kann der vordere, mittlere oder hintere Teil des Druckbehälterbodens beobachtet werden. Es kann sehr gut ge-

sehen werden, in welcher Weise sich der Rührfisch dreht und ob sich noch ungelöste Stoffe auf dem Boden befinden.

Ein Problem bei der Verwendung des Spiegeleinsatzes besteht darin, daß ein schwerlöslicher Stoff durch den BOLA-Power-Magnetrührstab aufgewirbelt werden und sich auf der Rückseite der polierten Metallplatte absetzen kann. Solange der Autoklav unter Druck steht, gibt es keine Möglichkeit, hinter die Platte zu schauen, und es kann daher nicht eindeutig festgestellt werden, ob sich ein Stoff mit der Zeit vollständig gelöst hat oder ob er sich nur in dem Bereich, der nicht eingesehen werden kann, abgelagert hat. Erst nach dem Ablassen des Drucks und dem Öffnen des Druckbehälters kann die Rückseite der polierten Metallplatte überprüft werden. Meistens ist es dann aber möglich, am Aussehen eines festen Stoffes in der geöffneten Druckbehälterkammer zu erkennen, ob es sich um eine während des Druckentspannens ausgefallene Substanz handelt oder um eine Ablagerung, die schon unter Druck von Bestand war. Ausgefallenes ist in der Regel locker, flockig und feinverteilt über das gesamte Autoklaveninnere. Ablagerungen sind dagegen meist klumpig und kommen nur an bestimmten Stellen innerhalb der Druckbehälterkammer vor.

Auf alle Fälle ist der Spiegeleinsatz dafür geeignet zu erkennen, ob eine Flüssigkeit vollständig durch das komprimierte Kohlendioxid gelöst wurde. Zu einer unter Druck nicht erkennbaren Ansammlung hinter der polierten Metallplatte kann es hier nicht kommen.

Eine andere Möglichkeit, mit Hilfe eines metallenen Spiegels auf den Druckbehälterboden zu sehen, wäre folgende: Eine spiegelblank polierte Metallplatte könnte mit Hilfe einer in geeigneter Weise gebogenen Stange und einer Überwurfmutter an der Rührwelle (15c in Abb. III.7) des druckfest gekapselten Rührers (siehe Punkt III.3.1.1.3.2) befestigt werden. Durch Drehen am Umlaufgehäuse (15b in Abb. III.7) des MagneDrive® II-Rührers könnte dieser Metallspiegel, auch während der Autoklav unter Druck steht, in seiner Ausrichtung justiert werden. Unter Umständen ist es möglich, ihn in so einer Weise drehbar zu machen, daß auch auf seine Rückseite gesehen werden kann. Schwebstoffe, die sich dort absetzen, könnten eventuell durch ruckartige Bewegungen heruntergerüttelt werden.

Ob sich auf dem Druckbehälterboden noch Reste eines Feststoffes befinden, kann oft auch ohne die Verwendung eines Spiegels herausgefunden werden. Eine sehr bewährte Methode ist es, die Drehgeschwindigkeit des unter dem Autoklaven stehenden Magnetrührers in kurzen Abständen schnell zu verändern. Durch die plötzlichen Beschleunigungen des BOLA-Power-Magnetrührstabes können auf dem Druckbehälterboden liegende Feststoffteilchen oft nach oben aufgewirbelt werden. Sie sind dann durch das vorne in die Druckbehälterwand eingebaute Schauglas zu sehen.

### III.3.1.9 Dichtungsweisen an Verknüpfungsstellen

In einer Hochdruckanlage wird es unumgänglich immer Verknüpfungsstellen zwischen Geräten, Armaturen, Meßinstrumenten, Rohren und sonstigen Apparaturbestandteilen geben. Es ist unverzichtbar, an diesen Positionen eine gute Dichtigkeit gewährleisten zu haben. In den folgenden Unterpunkten sollen die Wirkungsprinzipien einiger druckfester Verbindungsweisen vorgestellt werden, die in der hier beschriebenen Hochdruckanlage ihre Anwendung finden. Auch auf die Ursachen möglicher Undichtigkeiten sei eingegangen.

### III.3.1.9.1 Standard-Hochdruckverschraubung

In der aufgebauten Druckapparatur werden an Verknüpfungsstellen ganz besonders häufig Standard-Hochdruckverschraubungen eingesetzt. Vor allem zum Verbinden und Anschließen der benützten Rohrleitungen werden sie verwendet. Für Experimentatoren, die in Zukunft mit der errichteten Apparatur arbeiten und eventuell auch Umgestaltungen daran vornehmen werden, seien im Folgenden die wichtigsten Informationen über Standard-Hochdruckverschraubungen und den richtigen Umgang mit ihnen zusammengestellt:

Die wesentlichen Bestandteile von Hochdruck-Standardfittings sind ein Fittingkörper mit Gewindebohrung und weiblichem Kegelsitz, ein Rohr oder ein anderer Körper mit männlichem konischen Ende (z. B. Blindstopfen oder Linse eines Funktionselements), eine Druckschraube in Gestalt einer Überwurfmutter und ein Druckring in Form einer kleinen zylindrischen Büchse. In der englischsprachigen Literatur wird die Druckschraube als „nut“ oder „gland-nut“ und der Druckring als „sleeve“, „ferrule“ oder „collar“ bezeichnet. Abbildung III.27 zeigt eine Skizze einer solchen Standard-Hochdruckverschraubung.

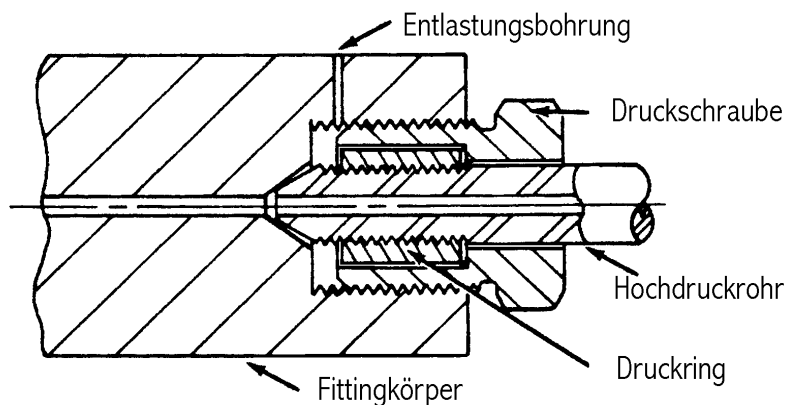


Abbildung III.27: Skizze einer Standard-Hochdruckverschraubung [386].

Hochdruck-Standardfittings funktionieren nach dem bewährten Dichtprinzip des Ineinanderpressens der Konen zweier Formstücke, welche sich in ihrem Konenwinkel leicht unterscheiden. Das Bauteil mit dem männlichen Konusende besitzt dabei in der Regel einen um ein bis drei Grad spitzeren konischen Winkel, und es besteht aus einem etwas weicheren Material als der Fittingkörper. Handelt es sich um ein Hochdruckrohr, so ist dieses im Anschluß auf das konische Ende auf der Außenfläche mit einem feinen Linksgewinde versehen. Nach dem Überwerfen der rechtsgängigen Druckschraube über das Rohr wird darauf der Druckring aufgeschraubt. Er ermöglicht die Kraftübertragung von der Überwurfmutter auf das Rohr. Jene besitzt hierfür in ihrer zentralen Bohrung eine innere Schulter. Während des Einschraubens des so bestückten Rohres in den Fittingkörper entsteht durch das Zusammentreffen der beiden Konen zunächst eine ringförmige Kontaktlinie an der Spitze des konischen Rohrendes. Ein relativ kleines Drehmoment genügt beim nachfolgenden Festziehen schon, um dort lokal die Streckgrenze des Edelstahls und damit den Beginn des plastischen Fließens des Materials zu erreichen. Durch Erhöhen des Drehmoments bis zu einem gewissen vom Hersteller empfohlenen Wert verbreitert sich die Kontaktlinie zu einer ringförmigen Fläche, die eine metallische Dichtung gewährleistet. Die Unterschiedlichkeit des Drehsinns der beiden Gewinde einer Standard-Hochdruckverschraubung verhindert, daß sich ihre Dichtung durch Druckbelastung selbständig lösen kann. Außerdem ist es so möglich, die Verschraubung festzuziehen, ohne daß der Druckring durch die Drehbewegung in eine unkorrekte Position auf dem Gewinde des Rohres gebracht wird. Aus Sicherheitsgründen sind Standard-Hochdruckverschraubungen mit Entlastungsbohrungen versehen. Sie sind so im Fittingkörper angebracht, daß sie den kleinen

Raum im Inneren der Hochdruckverschraubung zwischen Stirnseite der Druckschraube und Boden der Anschlußbohrung mit dem Äußeren verbinden. Sie fungieren als Druckausgleichskanäle, wenn aus irgendeinem Grund die Konusdichtung zwischen Fittingkörper und angeschlossenen Bauteil versagt. Die Arbeitssicherheit schaffende Wirkung der Entlastungsbohrungen läßt sich anhand der einfachen Beziehung

$$F = p \cdot A \quad \text{Gl. III.11}$$

zwischen Kraft  $F$ , Druck  $p$  und Fläche  $A$  leicht verstehen. Bei intakter Konusdichtung wirkt der Druck  $p$  des Systems, der einen Wert innerhalb des zulässigen Bereichs einnehme, lediglich über die Fläche innerhalb der ringförmigen Zone metallischer Dichtung auf die Druckschraube ein. Da diese Fläche relativ klein ist, ist auch die auf die Überwurfmutter wirkende Kraft nicht zu groß. Ist die Konusdichtung von mangelhafter Druckfestigkeit und fehlt eine Entlastungsbohrung, so wirkt dagegen der Systemdruck auf die viel größere stirnseitige Fläche der Druckschraube ein. Direkt proportional dazu ist die Überwurfmutter dem Angriff einer viel größeren Kraft unterworfen. Bei geeignet großem Systemdruck kann es dann zu einer Überlastung der Gewindeverschraubung kommen, und die Druckschraube kann ausgesprengt werden. Durch die Ausstattung der Standard-Hochdruckverschraubungen mit Entlastungsbohrungen wird solchen Geschehnissen wirksam vorgebeugt. Bei mangelnder Druckfestigkeit der Konusdichtung entspannt sich der Systemdruck über die Entlastungsbohrung ins Freie. Als positive Begleiterscheinung können Druckundichtigkeiten von Standard-Hochdruckfittings an den Austrittslöchern dieser Druckausgleichskanäle durch Anwendung eines Lecksuchsprays oder durch Fühlen und Hören ganz besonders leicht erkannt werden. Standard-Hochdruckverschraubungen können prinzipiell beliebig oft geschlossen und wieder geöffnet werden. Sollte es zu der Druckfestigkeit beeinträchtigenden Abnützungen an den Konen der zu verbindenden Bauteile kommen, so können diese mit entsprechenden Werkzeugen (siehe unten) nachbearbeitet werden.

Es gibt viele verschiedene Hersteller für Standard-Hochdruckfittings. Als Beispiele seien neben der Firma SITEC - Sieber Engineering AG noch der Hersteller Schmidt, Kranz & Co. GmbH und das Unternehmen NOVA Werke AG genannt, die ihre Produkte unter den geschützten Warenzeichen MAXIMATOR® bzw. NOVA SWISS® verkaufen. Je nach Hersteller und Anwendungsgebiet gibt es größere und kleinere Unterschiede in der Geometrie dieser Standard-Hochdruckfittings. Der maximal auflastbare Druck ist jeweils auch abhängig von dem Bauteil, welches an einem Fittingkörper angeschlossen werden soll. Standard-Hochdruckfittings können für Drücke bis zu 14 kbar geeignet sein [386].

Für eine Hochdruckrohrverschraubung sollten immer nur die Bauteile ein und desselben Herstellers verwendet werden. Wenn von der Gewindegröße her ein Druckring der Firma A verwendbar ist, so paßt er meist aus einem anderen Grund nicht mit der Druckschraube und dem Fittingkörper der Firma B zusammen. Beispielsweise könnte ein Druckring unter der Druckschraube einer anderen Firma zu wenig Spiel haben und Probleme beim Anziehen oder Öffnen einer Hochdruckverschraubung bereiten. Unter Umständen kann es aufgrund etwas unterschiedlicher Geometrien zu Verklemmungen kommen, die nur sehr schwer oder gar nicht mehr gelöst werden können. Außerdem könnte es bei der Verwendung von Bauteilen unterschiedlicher Hersteller innerhalb einer Standard-Hochdruckverschraubung unter Umständen zur Blockade einer Entlastungsbohrung kommen, was sich nachteilig auf ihre Sicherheit auswirken würde.

Aber auch bei der Verwendung von Verschraubungsbestandteilen eines einzigen Herstellers können Fehler gemacht werden und Probleme auftreten. Auf eine richtige Positionierung des Druckrings auf dem Linksgewinde des Rohres muß zum Beispiel geachtet werden. Eine korrekte Platzierung ist in Abbildung III.28a gezeigt. Hier befindet sich die kleine zylindrische Büchse nicht zu weit hinten und nicht zu weit vorne auf dem Gewinde des Rohrendes.

Fehlerhaft sind dagegen die beiden anderen gezeigten Stellungen in Abbildung III.28. In Teilabbildung III.28b ist der Druckring auf ein zu langes Gewinde zu weit aufgeschraubt. Zwar kann am Ort des Zusammentreffens der beiden Konen eine metallische Dichtung ausgebildet werden, doch gehen Gefahren damit einher. Da der Dichtring so weit vom konischen Rohrende entfernt positioniert ist, kann die Druckschraube nicht mehr weit in das Gewinde des Fittingkörpers eingeschraubt werden. Unter Umständen ist ein Einschrauben nur wenige Gewindegänge weit möglich. Ein unerfahrener Experimentator zieht in dieser Situation möglicherweise mit aller Kraft mit dem Schraubenschlüssel an der Druckschraube, da er sie in ihre für ihn gewohnte Versenkung bringen möchte. Im ungünstigen Fall kann dies zu einer starken Konusquetschung führen, die eine Verengung oder sogar einen Verschuß des Rohres bewirken kann, oder aber das Rohr wird an seinem vorderen Ende verbogen, was neben einer Querschnittsverengung eine Neubearbeitung oder Neuanfertigung des betreffenden Rohrstückes zur Folge haben kann. Wird eine Standard-Hochdruckrohrverschraubung mit zu wenig in den Fittingkörper eingeschraubter Druckschraube einem hohen Druck ausgesetzt, so sind die wenigen belasteten Gewindegänge eventuell überbeansprucht und die Verschraubung kann abgesprengt werden. Eine andere falsche Stellung des Druckringes mit Folgen ganz anderer Art zeigt Teil c in Abbildung III.28. Hier befindet sich die kleine Zylinderbüchse zu weit vorne auf dem Linksgewinde des Rohres und ragt sogar etwas in den Bereich des Konus hinein. Die Druckschraube kann in diesem Fall weit in den Fittingkörper eingeschraubt werden, jedoch kann keine Druckfestigkeit der Verbindung erzielt werden, da der zu weit vorne stehende Druckring eine Berührung der beiden Konen verhindert. Auch hier hilft immer noch festeres Anziehen an der Druckschraube nicht weiter, sondern führt eher zu einer Destruktion irgendeines Bauteils. Die einzig vernünftige Problembeseitigung besteht im Lösen der Verschraubung und im richtigen Plazieren des Druckrings. Bei den in der aufgebauten Hochdruckapparatur verwendeten Hochdruckverschraubungen der Firma SITEC hat es sich bewährt, den Druckring so auf dem Linksgewinde zu positionieren, daß zwischen dem Übergang vom Konus auf das Gewinde und dem Druckring ein bis zwei Gewindegänge zu sehen sind.

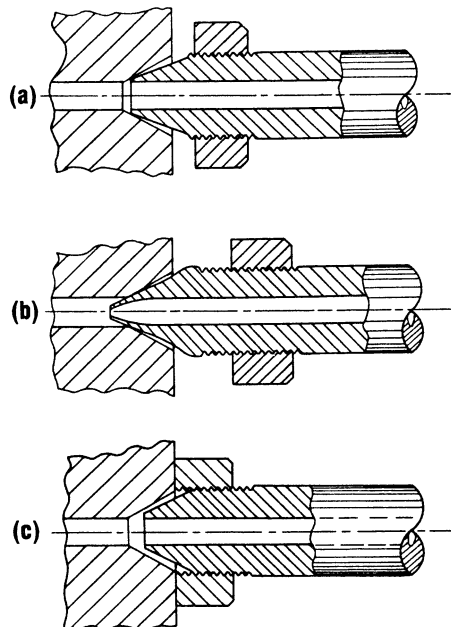


Abbildung III.28: Richtige (a) und falsche Positionierung (b, c) des Druckrings [386].

Ist eine Hochdruckrohrverschraubung mit richtiger Druckringposition angezogen und liegt nach ausreichend starkem Anziehen keine zufriedenstellende Druckdichtigkeit vor oder aber besteht ein Problem der Verstopfung eines Rohres, so kann dies an einer falschen Bearbeitung

oder ungünstigen Verformung des Konus am Rohrende liegen. Die folgenden Erläuterungen zu Fehlern, die in einer Standard-Hochdruckverschraubung vorliegen können, werden durch die Skizzen in Abbildung III.29 begleitet.

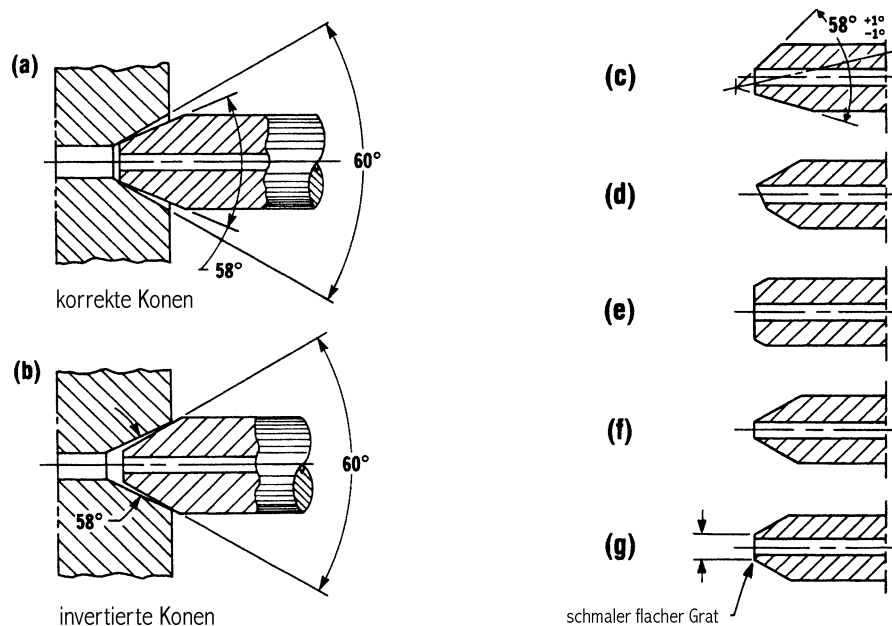


Abbildung III.29: Richtige (a, g) und falsche (b – f) Konusbearbeitungen an einem Hochdruckrohr [386].

Abbildung III.29a zeigt einen weiblichen Kegelsitz eines Fittingkörpers und ein bearbeitetes Rohrende mit den für Standard-Hochdruckverschraubungen typischen Konuswinkeln. Diese beiden Stücke sind mit korrekten Konen versehen und ermöglichen eine zuverlässig druckdichte Verschraubung. Der mit männlichem Konusende versehene Bestandteil einer Standard-Hochdruckverschraubung ist immer mit dem etwas kleineren konischen Öffnungswinkel behaftet und besteht außerdem aus einem etwas weicheren Material.

Invertierte Verhältnisse bezüglich der Konuswinkel liegen bei den beiden in Abbildung III.29b gezeigten Bauteilen vor. Obwohl so eine Konstellation nur dann auftreten kann, wenn das Formstück mit der Anschlußbohrung und dem weiblichen Kegelsitz nicht gekauft, sondern in einer Werkstatt gesondert angefertigt wurde, sei sie des Verständnisses wegen kurz behandelt. Beim Ineinanderpressen dieser beiden Konen entsteht eine ringförmige Kontaktlinie erst weit hinten an den breiten Konenenden. Die schmalen Bereiche der Konen bleiben für die Ausbildung einer dichtenden Berührungsfläche weitgehend ungenutzt. An der in diesem Fall vorliegenden Berührungsstelle ist die Rohrwand im Gegensatz zum schmalen Konusbereich recht dick und daher schwer zu deformieren. Außerdem hat die ringförmige Kontaktlinie im breiten Bereich der beiden Konen einen größeren Durchmesser als im schmalen. Wegen dieser zwei Gründe müssen bei invertierter Konstellation der Konuswinkel die beiden Bauteile mit viel größerer Kraft aufeinandergepresst werden, um eine metallisch dichtende Berührungsfläche zu erzeugen. Eine gute Druckfestigkeit ist auf diesem Wege nicht zu erzeugen. In der Praxis wird dieser konzeptionelle Fehler allerdings kaum auftauchen.

Fehlerhafte Formen des männlichen Rohrkonus zeigen die Teilabbildungen III.29c bis III.29f:

In Skizze III.29c ist die Rotationsachse des Konus mit der des Rohres nicht deckungsgleich. Beim Einpressen in den weiblichen Konussitz eines Fittingkörpers kommt es dadurch nicht zur Ausbildung einer ringförmigen Dichtzone, da die beiden Konen mit ihrer Orientie-



rung zueinander nicht sauber zusammenpassen. Eine ungenügende Druckfestigkeit der Hochdruckrohrverschraubung ist die Folge.

Undichtigkeit kann auch durch eine Schräge am schlanken Konusende (siehe Abbildung III.29d) bewirkt werden, da die beim Zusammenschrauben sich bildende Dichtfläche nicht die Gestalt eines geschlossenen Ringes bildet und somit lückenhaft ist.

Eine zu schmale metallische Dichtzone entsteht, wenn ein zu kurzer Rohrkonus, wie in Abbildung III.29e dargestellt, in den Konus eines Fittingkörpers gedrückt wird. Das Rohr ist in diesem Fall an seiner Konusspitze noch zu dick, um sich bei normal starkem Anziehen der Druckschraube ausreichend stark zu deformieren. Der Durchmesser der ringförmigen Berührungszone der beiden Konen wird immer größer, je weiter sie zu den breiten Konenenden hin verlagert ist. Um genügend Druck auf den Edelstahl auszuüben, so daß er in der Kontaktzone plastisch zu fließen beginnt und eine ringförmige Dichtfläche ausreichender Breite bildet, muß damit eine immer noch größere Kraft ausgeübt werden. Unter Anwendung eines vernünftig großen Anziehdrehmoments kann ein Rohr mit einem solchen konischen Ende nicht druckfest durch eine Standard-Hochdruckverschraubung an einen Fittingkörper angeschlossen werden.

Problematisch ist auch ein zu langer Konus am Hochdruckrohr, wie in Abbildung III.29f dargestellt. Am schmalen Konusende ist das Rohrmaterial aufgrund seiner geringen Dicke so schwach, daß es beim Festziehen der Verschraubung allzu leicht zu stark deformiert wird. Dadurch kann es zu einer Verengung oder gar zu einem Verschuß des Rohres kommen.

Ein optimal bearbeitetes Rohrende zeigt Abbildung III.29g. Hier ist der Konus so aufgebracht, daß das Rohr an seiner Spitze noch einen schmalen flachen ringförmigen Grat besitzt. Das Rohrmaterial ist an dieser Stelle dann nicht so schwach, daß es zu leicht verformt wird, aber auch nicht zu stark, so daß man die Rohrverschraubung mit enormen Kräften festziehen müßte. Um die Ausbildung einer ringförmigen Dichtzone zu gewährleisten, fallen die Rotationsachsen von Konus und Rohr zusammen und durchstoßen die Ebene des Rohrendes senkrecht.

In der in dieser Arbeit zu beschreibenden Hochdruckapparatur werden nur Standard-Hochdruckverschraubungen der Firma SITEC verwendet. Hauptsächlich handelt es sich dabei um Rohrverschraubungen für  $\frac{1}{4}$ "-Hochdruckrohre (Firma SITEC; Art.-Nr.: 730.2340) für Drücke bis 4400 bar mit Innendurchmesser 2,4 mm. Zum Festziehen dieser Verschraubungen empfiehlt die Firma SITEC ein Drehmoment von 30 Nm. Abbildung III.30a zeigt eine Anschlußbohrung eines entsprechenden Fittingkörpers mit einem rechtsgängigen M16x1,5mm-Innengewinde und weiblichem Kegelsitz im Boden. Letzterer ist konzentrisch im Boden der 11 mm tiefen Gewindebohrung eingelassen. Er verjüngt sich im Kegelöffnungswinkel von  $60^\circ$  vom anfänglichen Durchmesser 5 mm bis auf die Bohrungsweite des durch den Fittingkörper führenden Ganges. Der Durchmesser  $d$  (in Abb. III.30a) jener Bohrung hängt vom Innendurchmesser und damit vom maximalen Betriebsdruck des anzuschließenden Rohres ab. Bei Hochdruckrohren des obengenannten Typs beträgt er 3 mm. Hochdruckrohre für höhere Drücke müssen aus Sicherheitsgründen eine stärkere Rohrwand und damit einen geringeren Innendurchmesser haben (z. B.: ID=1,6 mm für  $\frac{1}{4}$ "-Hochdruckrohr bis Maximaldruck 7000 bar: Firma SITEC; Art.-Nr.: 730.1350). Damit die metallisch dichtende ringförmige Fläche der Konusdichtung sich auch bei solchen Rohren in optimaler Weise ausbilden kann, müssen Fittingkörper mit Durchgangsbohrungen eines geringeren Durchmessers  $d$  (in Abb. III.30a) verwendet werden.

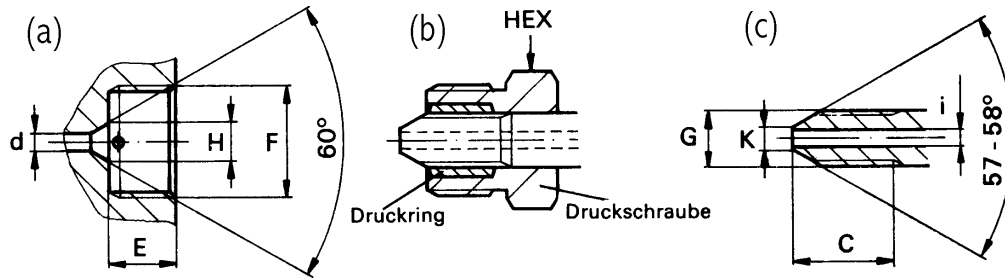


Abbildung III.30: Charakterisierung der Komponenten einer SITEC Standard-Hochdruckverschraubung für ¼"-Hochdruckrohre (4400 bar) [387]; (a) Anschlußbohrung im Fittingkörper mit weiblichem Kegelsitz:  $d=3$  mm,  $E=11$  mm,  $F=M16 \times 1,5$ ,  $H=5$  mm; (b) Bearbeitetes Rohrende mit Druckring und Druckschraube:  $HEX=SW$  17 mm; (c) Rohrende mit Konus und Linksgewinde:  $i=2,4$  mm,  $C=12,5$  mm,  $G=UNF$  1/4-28 LH,  $K=3,4$  mm.

Abbildung III.30b zeigt das bearbeitete Ende eines Hochdruckrohres mit aufgeschraubtem Druckring und übergeworfener Druckschraube. Eine für ¼"-Hochdruckrohre geeignete Druckschraube (Art.-Nr.: 720.0310) der Firma SITEC hat ein rechtsgängiges  $M16 \times 1,5$ -Außengewinde und ein sechskantiges Ende der Schlüsselweite 17 mm. Das gerollte Außengewinde dieser Überwurfmutter beugt durch seine Fertigungsart „Gewindefressern“ vor. Der passende Druckring (Art.-Nr.: 720.0320) der Firma SITEC ist inwendig mit einem linksgängigen amerikanischen Einheits-Feingewinde vom Typ  $UNF$  1/4-28 LH versehen.

Ein für SITEC-Standardfittings korrekt bearbeitetes Rohrende ist in Abbildung III.30c dargestellt. Der Öffnungswinkel des aufgeschnittenen Konus beträgt 57 bis 58°. Bei einem ¼"-Hochdruckrohr für Drücke bis 4400 bar mit Innendurchmesser 2,4 mm soll der Außendurchmesser des am zugespitzten Rohrende verbleibenden ringförmigen schmalen flachen Grates ( $K$  in Abb. III.30c) 3,4 mm betragen. Die Wandstärke des Rohres an der äußersten bearbeiteten Stelle beträgt dann 0,5 mm. Das Maß  $K$  (siehe Abb. III.30c) ist wichtig für ein komplikationsfreies Funktionieren einer SITEC-Hochdruckrohrverschraubung und sollte möglichst gut eingehalten werden. In Anschluß auf den Konus folgt ein auf die Rohraußenseite aufgebrachtes linksgängiges Gewinde vom Typ  $UNF$  1/4-28 LH. Die Distanz zwischen den äußeren Enden von Konus und Gewinde ( $C$  in Abb. III.30c) soll dabei 12,5 mm betragen. Rechnerisch ergeben sich für den Konus und für das Gewinde Längen von 2,7 mm und 9,8 mm. Eine geringfügige Abweichung der Gewindelänge vom empfohlenen Wert wirkt sich jedoch nicht problematisch auf die Funktionstüchtigkeit einer SITEC-Hochdruckrohrverschraubung aus.

Ein korrektes Rohrende wird folgendermaßen angefertigt: Zuerst ist das Hochdruckrohr auf die richtige Länge zuzuschneiden. Dabei ist zu beachten, daß zum Sollabstand zwischen den Außenflächen zweier Fittingkörper für jeden Fittinganschluß noch das Stück auf die Länge des Rohres hinzuzurechnen ist, welches in der Anschlußbohrung versinkt. Es hat sich bewährt, hierfür pro Verschraubung mit einem Standardfitting 14 mm zu veranschlagen. Ganz bewußt ist dieses anempfohlene Maß ein wenig zu groß gewählt. Die geringe Überlänge des Rohres fällt im Normalfall nicht auf. Manchmal ist es aber erforderlich, einen Konus nachzuschneiden und den schmalen flachen Grat am Rohrende durch Feilen erneut herzustellen, wenn es durch häufiges oder festes Zusammenschrauben zu ungünstigen Verformungen am Rohrende gekommen ist. Durch die Beaufschlagung einer gewissen kleinen Überlänge wird das Hochdruckrohr dann nicht so schnell zu kurz, und die Notwendigkeit einer Neuankfertigung kann vermieden werden. Spannungen in einem Rohrsystem, die durch etwas zu kurze Rohre entstehen, bewirken leichtes Verkanten der Gewinde von Druckschraube und Fittingkörper mit dem zusätzlichen Problem, daß man während des Verschraubens die beiden Bau-

teile zueinander ziehen muß. Nach dem Zurechtschneiden des Rohres ist seine Stirnseite unter Zuhilfenahme einer Feile zu glätten. Als nächstes ist der Konus auf das Rohrende aufzubringen. An kurzen ungebogenen Rohrstücken ist dies auch an einer Drehbank möglich. In der Regel ist es jedoch empfehlenswert, ein speziell geeignetes Konusschneidwerkzeug zu verwenden. Für 1/4"-Hochdruckrohre steht an der Universität Regensburg in der Mechanikwerkstatt der Fakultät Biologie ein solches zur Verfügung. Darüber hinaus bieten Hersteller von Standard-Hochdruckverschraubungen diese Werkzeuge an. In Abbildung III.31 ist das Funktionsprinzip eines Konusschneidwerkzeugs veranschaulicht.

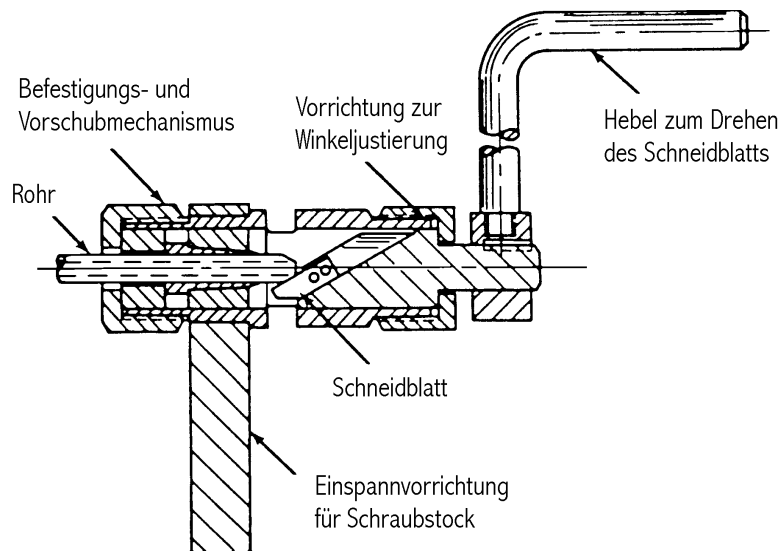


Abbildung III.31: Das Funktionsprinzip eines Konusschneidwerkzeugs [386].

Zunächst muß das Konusschneidwerkzeug unter Benützung seiner dafür vorgesehenen Vorrichtung fest in einen Schraubstock eingespannt werden. Nach dem Ölen des Rohrendes und des Schneidblatts mit Schneidöl wird dann das Hochdruckrohr in das Schneidwerkzeug hineingeschoben und dort fest angezogen. Durch gleichzeitiges Rotieren des Schneidblatts mittels des dafür vorhandenen Hebels und gleichmäßiges Betätigen des Mechanismus, welcher Rohr und Schneidblatt aufeinander zu bewegt, erfolgt das Aufschneiden der konischen Rohrverjüngung. Während dieses Vorgangs sollte immer wieder geölt und darauf geachtet werden, daß das Maß für die verbleibende stirnseitige Rohrwandstärke (siehe Abb. III.30: Maß K) eingehalten wird. Zum Beenden der Konusschneidoperation ist das Schneidblatt einige Umdrehungen ohne Betätigen des Vorschubmechanismus zu drehen, damit eine glatte Konusoberfläche mit korrektem Winkel als Resultat der Bearbeitung gewährleistet ist. Im Folgenden wird dann die Schneidendrehvorrichtung aus dem Konusschneidwerkzeug entfernt und das Hochdruckrohr durch die Apparatur hindurchgeschoben, bis es auf der anderen Seite ein Stück weit herausragt. Mit Hilfe eines Gewindeschneidwerkzeugs (siehe Abb. III.32) ist jetzt noch das entsprechende linksgängige Gewinde hinter dem Konus auf dem Hochdruckrohr aufzubringen. Hierfür müssen zunächst das Rohrende und das Schneideisen auf der Seite seiner Führungsbuchse geölt werden. Nun wird das Gewindeschneideisen mit seiner Führungsbuchse voraus bis zum Kontakt mit dem Konus auf das Rohrende aufgeschoben. Mit leichtem axialen Anpreßdruck wird dann durch Drehen im Gegenuhrzeigersinn das Linksgewinde aufgeschnitten. Dabei ist darauf zu achten, daß die Gewindelänge möglichst gut das empfohlene Maß erhält. Sollte das Gewinde recht scharfgratig geworden sein, so sollte es zur Vorbeugung von „Fresser“ und Verklemmungen noch etwas geschmirgelt werden. Ein Gewindeschneidwerkzeug mit geeignetem Schneideisen zur Bearbeitung von 1/4"-Hochdruckrohren ist an der

Universität Regensburg ebenfalls in der Mechanikwerkstatt der Biologie vorhanden. Natürlich kann auch dieses Gerät von den Herstellern von Standard-Hochdruckfittings bezogen werden.

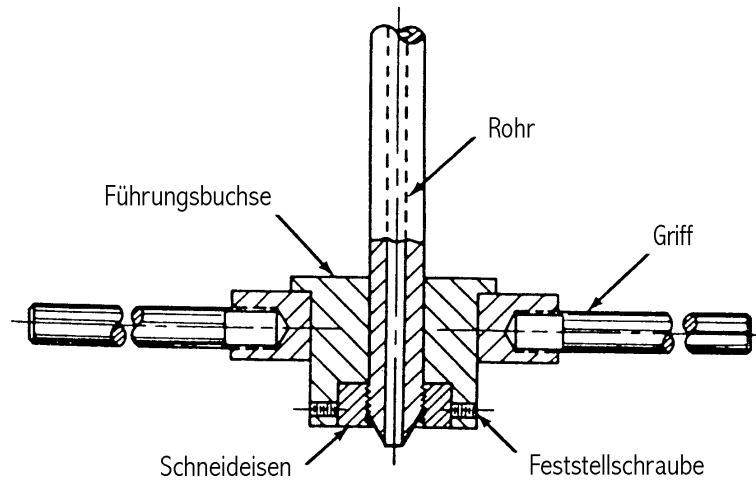


Abbildung III.32: Gewindeschneidwerkzeug [386].

Es sei nun noch kurz ein weiteres Werkzeug vorgestellt, das wertvolle Dienste bei Druckfestigkeitsproblemen leisten kann. Ist der weibliche Konus eines Fittingkörpers aufgrund häufigen Öffnens oder Schließens oder wegen zu starken Anziehens beschädigt, so kann er mit Hilfe eines Konusfräasers nachgeschnitten werden. Abbildung III.33 zeigt ein solches Werkzeug. Es wird folgendermaßen angewendet: Nach Ölen der Fräterspitze und des zu bearbeitenden Dichtkonus wird die Führungsschraube des Werkzeugs in den betreffenden Hochdruckverschraubungsanschluß eingedreht. Anschließend wird der Fräser durch sie hindurchgeführt und auf den nachzuschneidenden Konus aufgesetzt. Durch Drehen unter kräftiger Belastung wird nun nachbearbeitet. Nach Beendigung der zweiten Umdrehung ist der Anpreßdruck langsam zu reduzieren. Auf diese Art und Weise kann eine feine und gleichmäßige Konusoberfläche mit guter Dichtfähigkeit erzielt werden. Unter Umständen muß das Nachschneiden mehrere Male wiederholt werden.

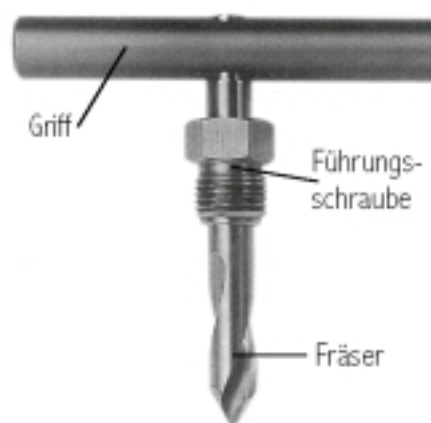


Abbildung III.33: Konusfräser [387].

In der in dieser Arbeit zu beschreibenden Hochdruckanlage werden ganz besonders häufig Winkelstücke (Firma SITEC; Art.-Nr.: 720.1532) und T-Stücke (Firma SITEC; Art.-Nr.: 720.1533) als Fittingkörper verwendet. Sie sind für den Anschluß der in der Apparatur verwendeten  $\frac{1}{4}$ "-Hochdruckrohre (Firma SITEC; Art.-Nr.: 730.2340) für Drücke bis 4400 bar

mit Innendurchmesser 2,4 mm speziell geeignet. Die genannten Standardfittings sind für Drücke bis zu 4000 bar zugelassen. Skizzen dieser Edelstahl-Bausteine mit Bemaßungen zeigt Abbildung III.34. Weitere sehr wichtige Standardfittings sind gerade Verbindungsstücke und Kreuzungsstücke. Darüber hinaus ist eine große Anzahl an Spezialfittings (Reduzierungen, Übergangsstücke, Blanks, Anschlußstücke, ...) erhältlich.

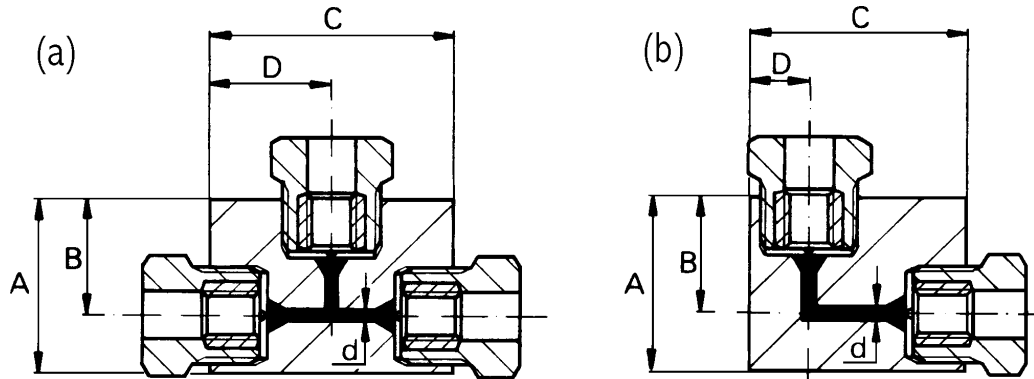


Abbildung III.34: In der Hochdruckapparatur häufig verwendete Standard-Fittings [387];

(a) T-Stück: A=32 mm, B=22 mm, C=32 mm, D=16 mm, Stärke=20 mm, d=3 mm;

(b) Winkelstück: A=26 mm, B=16 mm, C=32 mm, D=10 mm, Stärke=20 mm, d=3 mm.

### III.3.1.9.2 Verschraubungen mit Schneid- und Klemmringsen

In der aufgebauten Druckapparatur werden verschiedene Gerätschaften benützt, die üblicherweise in der HPLC-Technik verwendet werden. Hierzu zählen eine HPLC-Pumpe (P2 in Abb. III.1), ein elektrisch betriebenes Injektionsventil (EI in Abb. III.1) und ein Hochdruck-In-line-Filter (IF in Abb. III.1), die an anderer Stelle beschrieben sind (siehe die Punkte III.3.1.6.1 und III.3.1.6.1.2.1). Um Kapillaren an diese Geräte anzuschließen, werden die in der HPLC-Technik üblichen Hochdruckverschraubungen benützt. Einige der in der Druckapparatur verwendeten Ventile (AV4, AV5 und AV6 in Abb. III.1; siehe die Punkte III.3.1.6.1 und III.3.1.6.1.1) werden über das gleiche Anschlußsystem mit ihrer Umgebung verknüpft. Die Hochdruckverschraubungen bestehen jeweils aus einer Gewindebohrung mit weiblichem Kegelsitz im Boden, einer Kapillare, einer Schraube (Fitting) und einem Schneidring (Ferrule). Das Verschrauben erfolgt folgendermaßen: Zuerst wird die Fittingschraube und dann der Schneidring auf die Kapillare aufgebracht. Ihr entsprechendes Ende wird dann bis zum Anschlag in den konischen Sitz der Anschlußbohrung eingeführt. Anschließend wird die Fittingschraube angeschraubt. Um ein Überdrehen zu verhindern, sollte nur fingerfest eingeschraubt und dann mit einem Maulschlüssel eine dreiviertel Umdrehung weit nachgezogen werden. Der Schneidring wird durch diese Aktion in die konische Vertiefung im Boden der Gewindebohrung hineingequetscht und mit der Kapillare kaltverschweißt. Das Ferrule sollte danach fest sitzen. Es darf auf der Kapillare lediglich drehbar, aber nicht mehr verschiebbar sein. Erfolgte das Kaltverschweißen in der richtigen Art und Weise, so kann die Fittingverschraubung fortan beliebig oft ohne Verlust an Dichtfähigkeit auf- und wieder zugeschraubt werden. Beim Erstellen dieser Art von Hochdruckverschraubungen muß darauf geachtet werden, daß jeweils nur Bestandteile ein und desselben Herstellers verwendet werden. Fittings, Ferrules und Körperanschlüsse verschiedener Firmen unterscheiden sich in der Regel in ihrer Geometrie ein wenig voneinander. Werden Verschraubungsbestandteile verschiedener Hersteller für eine Fittingverschraubung benützt, so bewirkt dies Undichtigkeit. Im ungünstigsten Fall kann es auch zu einer irreparablen Beschädigung des Körperanschlusses kommen.

Zum miteinander Verbinden von Kapillaren und Rohren unterschiedlichen Durchmessers und von Bauteilen mit Rohrstutzen werden Verschraubungsstücke der Firma Swagelok (Hudson, Ohio, USA; Vertrieb von Swagelok-Produkten in Bayern durch: B.E.S.T. Ventil + Fitting AG (Neufahrn / Freising)) in der aufgebauten Druckapparatur verwendet (siehe die Punkte III.3.1.2, III.3.1.6.1.1, III.3.1.6.1.2.1 und III.3.1.6.1.2.2). Eine Swagelok-Rohrverschraubung besteht aus einem Anschlußstück mit konischem Sitz, einem damit zu verbindenden Körper (Kapillare, Rohr, Rohrstück), einer Überwurfmutter und einem hinteren und einen vorderen Klemmring. Das Verschrauben geschieht auf folgende Weise: Über den anzuschließenden Körper wird zunächst die Überwurfmutter, dann der hintere und hierauf der vordere Klemmring gelegt. Anschließend erfolgt ein Einführen bis zum Anschlag in das Anschlußstück. Nach fingerfestem Anziehen der Überwurfmutter wird mit einem Maulschlüssel 1 ¼ Umdrehungen weit angezogen. Der hintere Klemmring wird hierbei in den vorderen hineingedrückt, was bewirkt, daß letzterer mit dem anzuschließenden Körperstück kaltverschweißt wird. Die beiden Klemmringe müssen nach dieser Aktion unverrückbar fest sitzend sein. Eine Swagelok-Rohrverschraubung kann beliebig oft ohne Minderung der Druckdichtigkeit geöffnet und wieder verschlossen werden, wenn das Kaltverschweißen in der richtigen Art und Weise erfolgte. Der maximal erlaubte Druck für eine solche Verschraubung ist durch die entsprechende Vorgabe für den angeschlossenen Körper festgelegt.

### III.3.1.9.3 Im Gewinde dichtende Verschraubungen

An verschiedenen Stellen gibt es in der errichteten Druckapparatur Verschraubungen, die im Gewinde dichtend sind. Zum einen ist ein Adapterstück (Firma Sitec; Art.-Nr.: 720.2361), das die Anbringung eines bestimmten Rückschlagventils (RV1 in Abb. III.1; siehe Punkt III.3.1.5.2) ermöglicht, über eine solche Schraubverbindung mit dem Auslaß der Kolbenmembrandosierpumpe (P1 in Abb. III.1; siehe Punkt III.3.1.3) verbunden. Zum anderen sind Verschraubungen an den zu Injektionszwecken verwendeten Dreizeige-Kugelhähnen (siehe Punkt III.3.1.6.2) aufzuführen. In deren mittlere und untere Wege sind Adapterstücke oben genannten Typs eingeschraubt, um Anschlüsse von 1/4"-Hochdruckrohren zu ermöglichen. Diese Schraubverbindungen sind ebenfalls im Gewinde dichtend. Abbildung VII.28 zeigt einen unteren Kugelhahnanschluß (KA) und eines der genannten Adapterstücke (AS).

Das Prinzip der unter diesem Punkt behandelten Dichtmethode beruht darauf, daß ein konisch zulaufendes Gewinde in ein zylindrisches eingeschraubt wird. Ab einem gewissen Stadium des Eindrehens treten so starke Spannungen innerhalb der Verschraubung auf, daß eine Abdichtung daraus resultiert. Unterstützt werden kann dies durch ein Teflonband, das vor dem Zusammenschrauben auf dem Außengewinde des einzudrehenden Bauteils aufgebracht wird. Eine einfache Wicklung ist hierbei vollkommen ausreichend. Das Teflonband muß so aufgelegt werden, daß nicht eines seiner Enden wider die Eindrehrichtung steht. Es könnte sonst aufgestaut werden, und seine Wirksamkeit ginge dadurch verloren.

Da sich das Gewinde des einzuschraubenden Bauteils konisch verbreitert, ist ein vollständiges Eindrehen bis zum Boden des aufnehmenden Stücks nicht möglich, und es verbleibt ein gewisser Hohlraum innerhalb der Verschraubung. Für das Injizieren mit der Kugelhahnapparatur entstehen daraus Probleme (siehe Punkt III.3.1.6.2). Im Falle einer der zuletzt genannten Verschraubungen wird das konische 1/4-18 NPT-Außengewinde des Adapterstücks (AS in Abb. VII.28) in das zylindrische 1/4-18 NPT-Innengewinde des Kugelhahnanschlusses (KA in Abb. VII.28) eingeschraubt. Ein in der Verschraubung verbleibender Hohlraum muß durch ein Einsatzstück (ES in Abb. VII.28) ausgefüllt werden. Man betrachte hierzu auch Abbildung VII.26.

#### III.3.1.9.4 Verbindungsstellen mit Dichtringen

An einigen Stellen wird in der aufgebauten Apparatur Druckfestigkeit mit Dichtringen erzielt. PTFE-O-Ringe werden zum Abdichten des Deckels und der Sichtfenster des Autoklaven eingesetzt (siehe die Punkte III.3.1.1.1.5 und III.3.1.1.1.2.1). Zwischen der Kapselung (15a und 15e in Abb. III.7) des MagneDrive® II-Rührers und dem Druckbehälterdeckel wird mittels eines Flachdichtrings aus Edelstahl gedichtet, der zur Verbesserung seiner Wirksamkeit mit Teflonspray behandelt wurde (siehe Punkt III.3.1.1.1.3.2 und III.3.1.1.1.3). Die Verschraubungen der benützten Druckmeßumformer mit ihren Adapterstücken sind unter Verwendung von Kupfer-Flachdichtringen mit Cadmiumüberzug druckfest gemacht (siehe Punkt III.3.1.1.2).

#### III.3.2 Luftthermostat

Zur Thermostatisierung wird ein Luftthermostatschrank verwendet. Aus Kostengründen wurde dieser in Zusammenarbeit mit den Werkstätten der Feinmechanik und der Elektronik für die Fakultäten Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg im Eigenbau angefertigt. Eine Thermostatisierung durch Luft wurde gegenüber einer Wasserthermostatisierung bevorzugt, da nicht nur der Druckbehälter thermostatisiert werden muß, sondern auch das Injektionsgut und die Gerätschaften in der Peripherie des Autoklaven. Mittels Luft kann dies alles auf wesentlich einfachere Weise erreicht werden als durch Wasser. Außerdem sollte durch die Art der Thermostatisierung die praktische Handhabbarkeit des Autoklaven nicht verloren gehen. Der Luftthermostatschrank ist in einer sehr soliden Bauweise gebaut, damit er auch in ausreichendem Maße eine Sicherheit gebende Schutzfunktion übernehmen kann.

Als Grundgerüst für den Luftthermostaten dient ein aus 25 mm-Vierkantstangen zusammengeschweißtes quaderförmiges Gestell mit einer Breite von 100 cm, einer Tiefe von 60 cm und einer Höhe von 100 cm. In die Vorderseite ist in einer Höhe von ca. 80 cm noch eine Querstange eingeschweißt. Alle Seiten außer der vorderen sind von außen her mit 16 mm starken Preßspanplatten mit Kunststoffolienbeschichtung verkleidet. Innen ist das Grundgerüst in entsprechender Weise mit einem 1 mm starken Edelstahlblech ausgestattet. Um eine Wärmeleitung nach draußen zu erschweren, sind zwischen das Edelstahlblech und die Vierkantstangen 5 mm starke Teflonbänder eingearbeitet. Die Kammern zwischen den Vierkantstangen, den Preßspanplatten und dem Edelstahlblech sind mit Estrich-Dämmplatten 73T aus Glaswolle der Firma ISOVER (Ludwigshafen) zur Wärmeisolierung ausgelegt.

Auf der Vorderseite sind zwei Flügeltüren (21 in Abb. III.35) angebracht, mit denen der Kasten unter Verwendung eines Riegels und eines Umlegehebels geschlossen werden kann. Ein Öffnen des Schrankes ist aufgrund der Anbringung der Türen über die gesamte Breite des Schrankes hinweg möglich, so daß dem Experimentator ein Maximum an Arbeitsraum zur Verfügung steht. Die Flügeltüren bestehen aus je einem Aluminiumrahmen mit einer seitlichen Verbreiterung, in den doppelte Isolierglasscheiben der Breite 36 cm und der Höhe 80 cm aus jeweils 6 mm starkem Verbundsicherheitsglas eingearbeitet sind. Zwischen den beiden Scheiben besteht ein wärmeisolierend wirkender 6 mm breiter Luftspalt. Die Fenster in den Flügeltüren sind für die Durchführung von Versuchen im Inneren des Kastens unverzichtbar. Sie ermöglichen es dem Experimentator, die für seine Versuche wichtigen apparativen Vorgänge im Schrankinneren visuell zu überwachen. Außerdem kann er so ohne komplizierte technische Hilfsmittel durch das Schauglas des Druckbehälters sehen und den Zustand des Autoklaveninhalts betrachten. Das Montagegestell (siehe die Abbn. III.5 und III.6) mit dem Druckbehälter und seinen Peripheriegeräten ist im Schrank leicht exzentrisch positioniert, damit diese Sicht nicht durch die Fensterrahmen der Flügeltüren behindert wird.

Um bei einem plötzlichen Druckanstieg im Inneren des Kastens auf jeden Fall zu verhindern, daß die Glasscheiben nach außen gedrückt werden, wurde die Rückwand mit einer Druckentlastungsklappe (22 in den Abb. III.35 und III.36) ausgestattet. Diese stellt die untere Hälfte der Schrankrückwand dar und ist unter Verwendung eines Klavierbandes an der oberen Rückwandhälfte angebracht. Sie wird nur durch geringe Reibungskräfte, die durch verschiedene Berührungsstellen mit dem Schrank vorliegen, in Verschußstellung gehalten. Durch das Eigengewicht der Sicherheitsklappe und ihren durch die Position des Klavierbandes festgelegten Drehpunkt besteht in dieser Stellung bereits ein kleines Drehmoment, welches den haltenden Reibungskräften entgegenwirkt. Dieses genügt jedoch noch nicht zum Öffnen. Nur eine ganz geringe zusätzliche Kraft, zum Beispiel durch eine Drucksteigerung im Schrank bedingt, ist noch erforderlich, um die Druckentlastungsklappe aufschwingen zu lassen. Wegen der großen Fläche der Sicherheitsklappe genügt bereits eine kleine Drucksteigerung, um diese geringe Zusatzkraft zu bewirken.

Eine Luftumwälzung im Inneren des Kastens gelingt mit Hilfe eines aus Edelstahlblech angefertigten Windkanals, der aus zwei Teilen besteht:

Der eine Teil (23a in Abb. III.35) ist an der Decke des Schrankes angeschraubt. Er ist auf einer Seite so ausgebildet, daß er einen bestimmten Luftkühler (24 in Abb. III.35) aufnehmen kann. Dieser wird einerseits zum Kühlen von Luft und andererseits als Gebläse verwendet. Der vom Lüfter erzeugte Luftstrom wird vom Windkanal eingefangen, nach oben geleitet und mit mehreren Führungsblechen in dessen Inneren gleichmäßig aufgeteilt. Die anschließend nach unten geleitete Luft erreicht mit annähernd homogener Strömung den Ausgang des einen Teils des Windkanals.

Der andere Teil (23b in Abb. III.35) ist ein senkrecht an der Schrankwand hinunterlaufender Schacht, der in seinem Inneren zwei Heizelemente enthält, mit denen die vorbeiziehende Luft erwärmt werden kann. Ganz unten ist der Schacht geöffnet, um die umgewälzte Luft ungehindert austreten zu lassen. Ein Führungsblech lenkt die Luftströmung zur Mitte des Schrankes hin. Der Schacht verfügt über ein abnehmbares Deckblech, damit eventuelle Wartungsarbeiten an den Heizern ohne weiteres möglich sind. Durch die Mitte des Schachtes und die benachbarte Schrankwand ist eine Bohrung angebracht, die es ermöglicht, den vom Lichtaustrittsfenster des Druckbehälters her kommenden Lichtleiter nach draußen zum Dioden-Array-Spektrophotometer zu führen. Um seine Kunststoffbeschichtung vor der Hitze der Heizer und vor Scheuern am Edelstahlblech des Schachtes zu schützen, ist eine Teflonhülse in die Bohrung eingepaßt, durch die der Lichtleiter hindurchgeschoben werden kann.

Bei dem zum Umwälzen der Luft innerhalb des Schrankes verwendeten Lüfter (24 in Abb. III.35) handelt es sich um einen Öl / Luftkühler der Firma ASA-Hydraulik GmbH (Wien, Österreich) mit der Bezeichnung ÖKO 20-2 230/400 V (Art.-Nr.: ILLÖK2024). Sein Drehstrommotor hat eine Leistung von 0,05 kW und erreicht eine Drehzahl von 2650 U/min und einen Luftdurchsatz von 0,16 kg/s. Das Gerät, das Lüfter und Kühler in einem ist, kann zum Zwecke der Kühlung von durchströmender Luft mit einer kalten Flüssigkeit durchspült werden. Letztere liefert ein Kältethermostat der Firma Tamson (Zoetermeer, Holland) mit eingebautem Jumo-Heizer (Typ STE-S). Er steht in der Nähe des Luftthermostatschrankes und versorgt den Luftkühler über Schlauchleitungen mit im Kreis umgepumpter Kühlflüssigkeit. Es kann Wasser verwendet werden, wenn dieses einen Zusatz enthält, der das aus Aluminium bestehende Kühlelement des Luftkühlers vor Korrosion schützt. Wasser mit einer Beimischung von wenigstens 10 % Ethylenglycol erfüllt zum Beispiel diese Anforderung. Es hat sich bewährt, den Kältethermostaten auf eine Temperatur von 3 °C einzustellen.



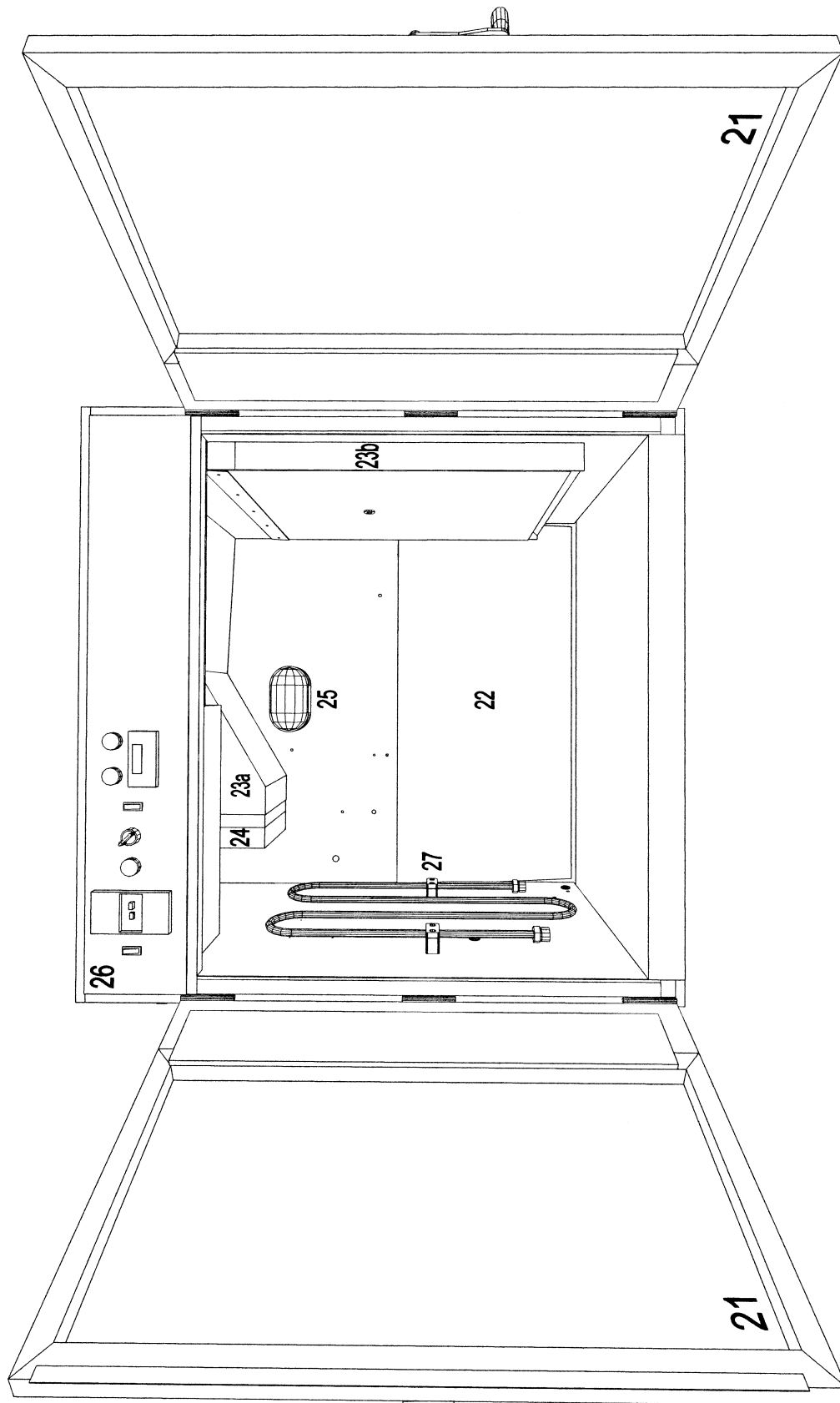


Abbildung III.35: Vorderansicht des geöffneten Luftthermostatschranks  
(21: Flügeltüren mit doppeltem Verbundsicherheitsglas, 22: Sicherheitsklappe, 23a und 23b: Windkanal, 24: Luftkühler, 25: Lampe, 26: Armaturenbrett, 27: Wärmeaustauscher).

Soll keine Kühlung der umgewälzten Luft erfolgen, so kann der Kühlflüssigkeitsstrom durch den Luftkühler durch Schließen eines an der Rückseite des Schrankes angebrachten elektrisch betätigten Magnetventils (28 in Abb. III.36) unterbrochen werden. Das Ventil, das normalerweise in Waschmaschinen eingesetzt wird, wurde von der Firma J. Kinseher – Vertriebs- und Kundendienstgesellschaft für Elektro-Hausgeräte mbH bezogen. Es handelt sich um ein 180°-Einfachventil (Art.-Nr.: 28 2370) einer sogenannten „Universalbaureihe“. Der Hersteller dieses Gerätes ist die Firma Siebe. Das Öffnen und Schließen des Ventils ist vom Mikrocontroller oder vom Computerprogramm aus möglich.

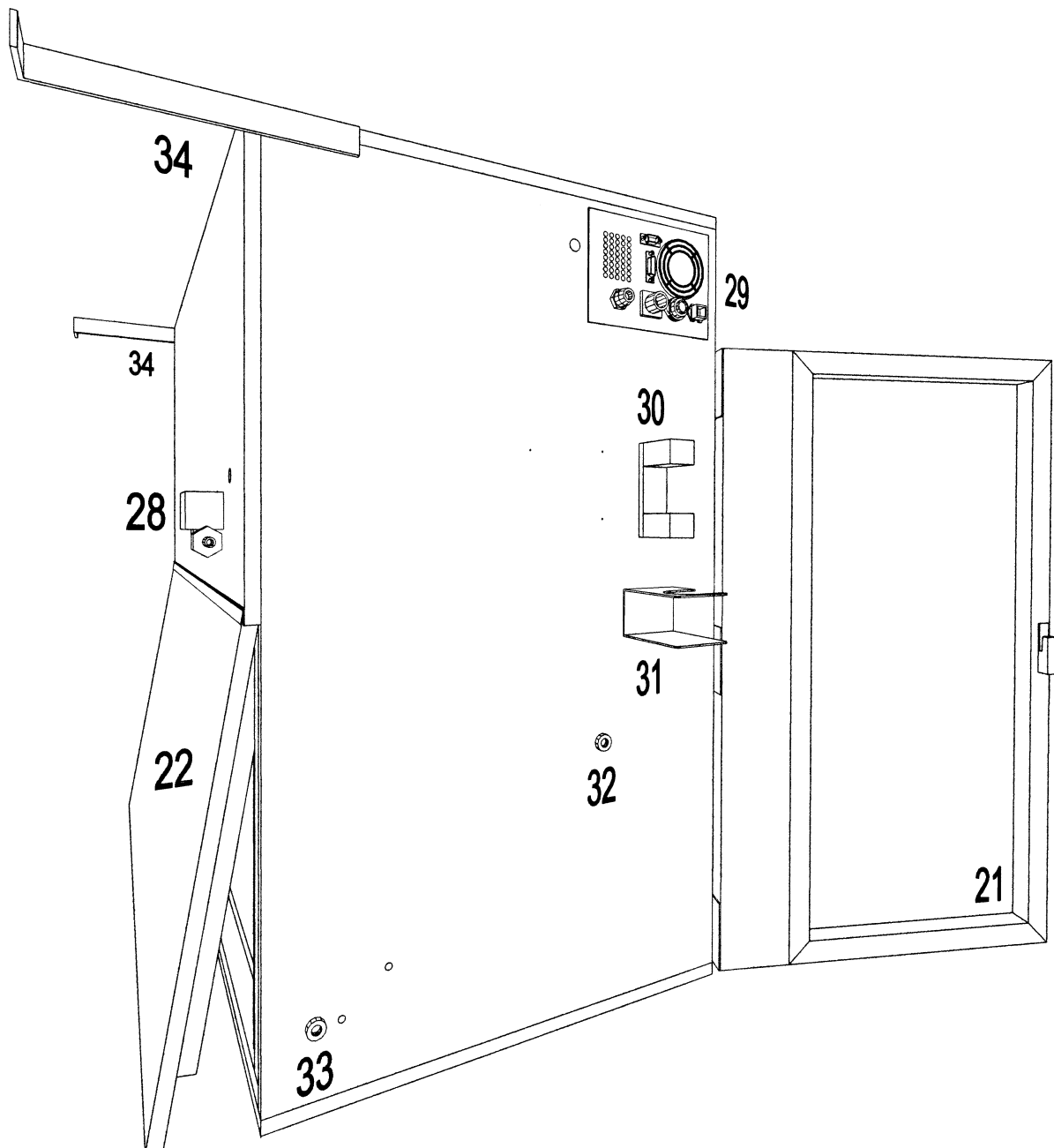


Abbildung III.36: Linke Seite des Luftthermostaten mit Blick auf die Rückseite (21: Flügeltür mit doppeltem Verbundsicherheitsglas, 22: Sicherheitsklappe, 28: elektrisch betätigtes Magnetventil, 29: Elektronikkasten-Seitenbord, 30: Halterung für Absperrventile, 31: Halterung für Auffanggefäß, 32: Wanddurchführung für Lichtleiter, 33: Wanddurchführung für Stromkabel, 34: Verrutschsicherungen).

Die beiden im senkrecht abfallenden Schacht des Windkanals verwendeten Heizer sind Heizvorsätze (Art.-Nr.: 570206-62) für Tangentiallüfter der Conrad Electronic GmbH (Hirschau). Jeder Heizer verfügt über zwei Glühwendeleinheiten, von denen jede eine Leistung von 1000 W besitzt. Um die Heizvorsätze vor einer zu starken Überhitzung zu schützen, sind sie mit Bimetall-Schaltern versehen. Das Ein- und Ausschalten der beiden Heizelemente ist vom Mikrocontroller und vom Computerprogramm aus möglich.

Durch das Umwälzen der Luft mit Hilfe des Windkanals und durch geeignetes Aktivieren und Deaktivieren von Heizung und Kühlung kann die Luft im Schrankinneren thermostatisiert werden. Eine automatische Temperaturregelung ist durch das geschriebene Computerprogramm ermöglicht. Es können Temperaturen innerhalb eines Bereiches von 5 °C bis 60 °C eingestellt werden. Durch die Temperaturregelung des Computerprogrammes wird eine Regelgenauigkeit von  $\pm 0,1$  °C erreicht. Weil die Luftzirkulation im Thermostatschrank nicht alle Bereiche im Schrankinneren gleichmäßig erfaßt, können räumliche Ungenauigkeiten der Temperatur von ca.  $\pm 1,5$  °C auftreten.

Um im Inneren des Schrankes gut sehen und arbeiten zu können, ist an der Rückwand eine Lampe (25 in Abb. III.35) angebracht. Man sei sich bewußt, daß sie im eingeschalteten Zustand auch eine konstante Wärmequelle darstellt. In geringem Maße kann dies eine Rolle für die Temperatur spielen, die der Druckbehälter in Folge seiner Thermostatisierung annimmt.

Eine Kontrolle über wichtige Funktionen des Luftthermostaten ist durch ein Armaturenbrett (26 in Abb. III.35) an seiner Vorderseite oberhalb der Flügeltüren möglich. Eine kurze nähere Erklärung sei anhand Abbildung III.37 gegeben:

Ein Kippschalter (26a in Abb. III.37) ermöglicht das An- und Ausschalten der Lampe im Schrank. An einem Motorschutzschalter (26b in Abb. III.37) kann der Ventilator des Luftkühlers an- und abgestellt werden. Dessen Betrieb wird durch eine grüne Kontrolllampe (26c in Abb. III.37) angezeigt. Ist der Luftkühler nicht aktiv, so sind sämtliche Funktionen des Armaturenbrettes mit Ausnahme des Lichtschalters gesperrt. Dadurch wird verhindert, daß die Heizer ohne Luftventilation betrieben werden. Die im Luftthermostaten durch ein Pt100-Widerstandsthermometer gemessene Temperatur wird durch ein Digitalanzeigegerät (26f in Abb. III.37) vom Typ Digital 280 (Art.-Nr.: 9407 300 0020 1) [473] der Firma Philips Prozeß- und Maschinen-Automation GmbH (Kassel) angezeigt, wenn es durch einen Kippschalter (26e in Abb. III.37) eingeschaltet wurde und wenn der Luftkühler läuft. Durch einen Dreistellungsschalter (26d in Abb. III.37) ist es möglich, zwischen zwei verschiedenen Temperaturregelungsarten zu wählen. In der Stellung „intern“ kann eine Regelung der Luftthermostaten-temperatur durch das Digitalanzeigegerät erfolgen. Soll durch das Computerprogramm über die Vermittlung des Mikrocontrollers geregelt werden, so muß der Schalter in der Position „extern“ stehen. Ist der Dreistellungsschalter in seine Mittelstellung geschaltet, so ist keine Regelungsmethode ausgewählt. Zwei Kontrolleuchten über dem Digitalanzeigegerät zeigen an, ob Heizung und Kühlung gerade aktiv sind. Die rote Lampe (26g in Abb. III.37) brennt, wenn geheizt wird. Die grüne Lampe (26h in Abb. III.37) leuchtet, wenn das Ventil im Kühlflüssigkeitskreislauf geöffnet ist. Eine gleichzeitige Aktivität von Kühlung und Heizung ist nicht möglich. Schaltpläne zum Luftthermostaten sind durch die Abbildungen VII.56 und VII.57 gegeben. Die ins Armaturenbrett eingearbeiteten Gerätschaften sind rückwärtig von einem an der Decke des Luftthermostaten angebrachten Kasten umgeben. Er ist an den zum Inneren des Thermostatschranks hinweisenden Seiten mit Polyurethanschaum-Platten zur Wärmeisolierung ausgestattet. Durch einen Ventilator und ein Führungsblech wird ein Austausch von erwärmter Luft im Kasten durch kühlere Raumluft ermöglicht. Der Ventilator wird aktiviert, sobald das Digitalanzeigegerät (26f in Abb. III.37) durch den entsprechenden Kippschalter (26e in Abb. III.37) eingeschaltet wird. Das Ansaugen und Ausblasen der kühlenden Luft erfolgt seitlich am Luftthermostaten an einem Elektronikasten-Seitenbord (29 in Abb. III.36). Ein Berühren des luftansaugenden Ventilators verhindert ein entsprechend ange-

brachtes Gitter. Der Austritt der durch den Elektronikkasten geblasenen Luft geschieht durch ein Lochfeld. Des weiteren sind am Seitenbord Zugsicherungen für durchgeführte Kabel und verschiedene Stecker angebracht. Über das Seitenbord erfolgt die elektronische Kommunikation mit den verschiedenen Geräten (Mikrocontroller, Elemente des Schalt- und Anzeigenschrankes), die mit dem Luftthermostaten und seinen Einrichtungen in Verbindung stehen.

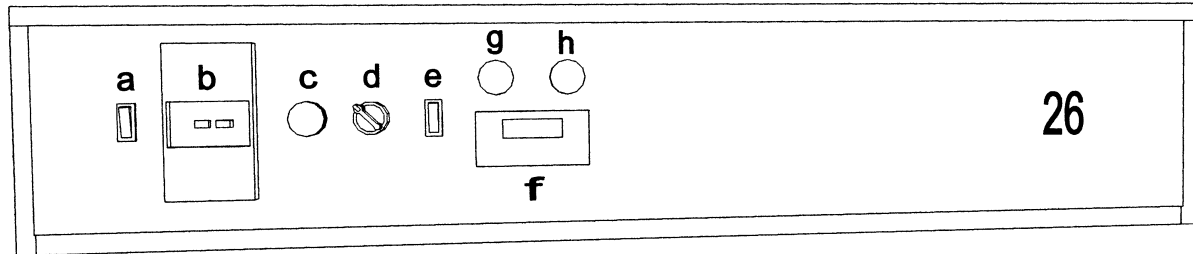


Abbildung III.37: Armaturenbrett des Luftthermostaten (26)

(a: Lichtschalter, b: Motorschutzschalter für Luftkühler, c: Kontrollampe für Luftkühleraktivität, d: Dreistellungsschalter zur Wahl des Temperaturregelmodus, e: Ein/Aus-Schalter für Digitalanzeigegerät, f: Digitalanzeigegerät für Luftthermostaten temperatur, g: Kontrollampe für Heizungsaktivität, h: Kontrollampe für Kühlkreislauf).

Das Widerstandsthermometer, mit dem das Digitalanzeigegerät im Armaturenbrett die Temperatur der Luft im Thermostatschrank mißt, ist ein Pt100-Einschraubfühler (Art.-Nr.: 100-055) der Firma Schville Elektronik GmbH (Kirchheim). Geeignet ist es in einem Temperaturbereich von  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . In seinen Charakteristiken (siehe Punkt III.3.1.1.2.3) entspricht es einem Pt100-Widerstandsthermometer der Klasse B nach DIN EN 60751 [427]. Der Temperaturfühler wird vom Digitalanzeigegerät Digital 280 (26f in Abb. III.37) mit einem Meßstrom von  $0,4\text{ mA}$  betrieben. Die durch diesen Strom bewirkte Eigenerwärmung des Widerstandsthermometers ist so gering, daß der daraus entstehende Meßfehler vernachlässigbar klein ist. Der durch das Digitalanzeigegerät selbst bedingte maximale Temperaturanzeigefehler sei als  $\Delta\Theta_{\text{Digital 280}}$  bezeichnet. Ist die Anzeige einer Nachkommastelle eingestellt, so beläuft er sich laut Datenblatt [473] des Digital 280-Gerätes über den gesamten Meßbereich hinweg auf:

$$\Delta\Theta_{\text{Digital 280}} = \pm 1,1^{\circ}\text{C} \quad \text{Gl. III.12}$$

Wird am Digitalanzeigegerät keine Meßwertanpassung durchgeführt, so setzt sich der Größtfehler der Temperaturdetektion, der als  $\Delta\Theta_{\text{ohne MA}}$  bezeichnet sei, aus der Grenzabweichung des Pt100-Widerstandsthermometers  $\Delta\Theta_{\text{Pt100}}$  und dem maximalen Anzeigefehler des Digitalanzeigegerätes  $\Delta\Theta_{\text{Digital 280}}$  zusammen:

$$\Delta\Theta_{\text{ohne MA}} = \Delta\Theta_{\text{Pt100}} + \Delta\Theta_{\text{Digital 280}} \quad \text{Gl. III.13}$$

Unter Verwendung der Gleichungen III.2 und III.13 ergibt sich für den Größtfehler der Temperaturdetektion im Bereich positiver Temperaturen  $\Theta[^{\circ}\text{C}]$ , wenn keine Meßwertanpassung am Digitalanzeigegerät erfolgt:

$$\Delta\Theta_{\text{ohne MA}} = \pm (1,4^{\circ}\text{C} + 0,005 \cdot \Theta) \quad \text{Gl. III.14}$$

Dieser maximale Fehler in der Temperaturdetektion ist relativ groß. Da am Digitalanzeigegerät jedoch eine Meßwertanpassung vorgenommen wurde, wird eine wesentlich genauere Er-

mittlung der Temperatur der Luft im Thermostatschrank erzielt. Das genaue Verfahren der durchgeführten Meßwertanpassung und sein Resultat sind unter Punkt III.3.4 dargestellt.

Das Umwälzen der Luft im Thermostaten mit Hilfe des Lüfters (24 in Abb. III.35) und des Windkanals (23a und 23b in Abb. III.35) ist mit einer bestimmten Strömungscharakteristik innerhalb des Schrankes verbunden. Mit relativ hoher Geschwindigkeit tritt die Luft aus dem Öffnungsschlitz des vertikalen Windkanalschachtes (23b in Abb. III.35) aus. Sie wird dann hauptsächlich entlang des Schrankbodens geblasen, bis sie durch die linke Thermostatenwand nach oben gezwungen wird. Sie gleitet im folgenden am Wärmeaustauscher (23b in Abb. III.35; WA gemäß Tab. III.1) vorbei. Im linken oberen Bereich des Schrankinneren wird dann ein Teil dieser Luft wieder vom Lüfter eingesogen. Das Zentrum des Luftthermostaten, dort wo auch der Druckbehälter positioniert ist, ist vergleichsweise strömungsberuhigt.

Grundsätzlich gibt es im Rahmen der gegebenen apparativen Möglichkeiten zwei verschiedene Methoden, den Druckbehälter zu thermostatisieren (siehe auch Punkt III.3.8.1.1.3):

Die weniger gute Variante besteht darin, daß man die Aktivität von Heizung und Kühlung von der Temperatur des Druckbehälters abhängig macht. Wegen der schwachen Luftströmung im Schrankzentrum und der großen Masse des Autoklaven verändert sich diese Temperatur jedoch nur in sehr träger Art und Weise. Dadurch werden lange Heiz- und Kühlphasen bedingt. Der Wärmeaustauscher (27 in Abb. III.35), dessen Volumen so groß wie das des Druckbehälters ist, ist hierbei wesentlich stärkeren Temperaturveränderungen ausgesetzt als der Druckbehälter, da er von der umgewälzten Luft intensiv umströmt wird. Steht die Apparatur unter Druck, so verbinden sich hiermit große Druckveränderungen im Vordruckbereich. Dies kann zum einen dazu führen, daß sich dort unzulässig hohe Drücke einstellen und zum anderen wird die Druckregelung (siehe Punkt III.3.8.1.1.4) des Autoklaven gestört, weil unter Umständen mit einem zu hohen Überdruck in den Druckbehälter nachdosiert wird. Außerdem wird das Kohlendioxid nicht in vorthermostatisierter Weise in den Autoklaven zugegeben, was eine genaue Einstellung des Drucks im Druckbehälter zusätzlich vereiteln kann. Von einer Temperaturregelung, die sich nach der Autoklaventemperatur richtet, sollte abgesehen werden (siehe Punkt III.3.8.1.1.3).

Die wesentlich bessere Variante, den Druckbehälter zu thermostatisieren besteht darin, daß man durch entsprechendes Betätigen von Heizung und Kühlung die Luft des Thermostatschrankes auf eine bestimmte Temperatur bringt und daß die Temperaturangleichung des Autoklaven abgewartet wird. Die Solltemperatur des Druckbehälters wird mit Abweichungen bis zu ca. 1,5 °C erreicht. Durch Anpassen der Luftthermostatentemperatur an die sich ergebende Abweichung ist es möglich, das Ergebnis der Thermostatisierung bis zum genauen Erreichen der Solltemperatur zu verbessern. Mit wachsenden Ansprüchen an die Genauigkeit müssen hier jedoch zunehmend lange Thermostatisierungszeiten in Kauf genommen werden. Zur Beschleunigung der Thermostatisierung kann zunächst eine über der Solltemperatur liegende Temperatur im Luftthermostaten eingestellt werden. Ab Erreichen einer gewissen Grenze in der Temperaturangleichung des Autoklaven ist diese dann wieder in entsprechender Weise abzusenken.

Die Methode der Druckbehälterthermostatisierung durch Temperaturangleichung an die Luftthermostatentemperatur ist ohne die Gefahr des Entstehens zu hoher Drücke im Vordruckbereich und ohne Störungen der Druckregelung gut praktikabel. Sie wird durch das Computerprogramm angewendet (siehe Punkt III.3.8.1.1.3). Die durch das Pt100-Widerstandsthermometer des Luftthermostaten gemessenen Temperaturen verändern sich durch Heiz- und Kühlphasen schnell, so daß es durch die hier geringen Temperatureinflüsse am Wärmeaustauscher zu keinen bedeutenden Druckveränderungen im Vordruckbereich kommt. Allerdings ist zu beachten, daß immer zuerst vorthermostatisiert werden muß, bevor in der Apparatur Druck aufgebaut wird. Zu Beginn einer Thermostatisierung kann je nach Solltem-

peratur auch mit dieser Thermostatisierungsmethode eine lange Heizphase (oder Kühlphase) notwendig sein. Erst wenn der Luftthermostat seine Solltemperatur erreicht hat sind nur mehr kurze Zeiten des Heizens und Kühlens zur Korrektur der Lufttemperatur erforderlich.

Da die Luftumwälzung nicht alle Bereiche im Inneren des Thermostatschranks gleichmäßig erfaßt, ist es für das Gelingen einer guten Thermostatisierung nach dieser Methode von Bedeutung, daß das Pt100-Widerstandsthermometer des Luftthermostaten an einem geeigneten Ort positioniert ist. Es wurden hierzu viele Tests durchgeführt. Als am günstigsten hat es sich erwiesen, den Temperaturfühler mit Hilfe einer Schnur einige Zentimeter unterhalb der nach vorne weisenden Seitenfläche des Luftkühlers (24 in Abb. III.35) in der Luft aufzuhängen, so daß er ca. 40 cm von der Decke, 30 cm von der Rückwand und ca. 30 cm von der linken Wand des Thermostaten entfernt ist. Das Widerstandsthermometer befindet sich an dieser Stelle in einer Position, wo es nicht zu stark und nicht zu schwach von Luft umströmt wird.

Ein Anschrauben des Temperaturfühlers an der vorderen Montageplatte des Montagegestells (siehe Abb. III.5) hat sich als ungünstig herausgestellt. Das Montagegerüst wird an seiner Grundplatte und an seinen Füßen direkt vom Luftstrom aus dem Windkanalschacht (23b in Abb. III.35) angeblasen. Wegen der guten metallischen Wärmeleitung übernimmt das Montagegestell relativ schnell die Temperatur der aus dem Windkanal austretenden Luft. Der Druckbehälter ist davon nicht betroffen, obwohl er am Montagegestell befestigt ist, weil seine Fixierung nur durch vier Feststellschrauben realisiert ist und er darüber hinaus das Montagegerüst nicht berührt. Der Autoklav und die Luft im Zentrum des Thermostatschranks nehmen Temperaturveränderungen deutlich langsamer an. Ist das Widerstandsthermometer des Luftthermostaten am Montagegestell angeschraubt, dann wird immer viel zu früh das Erreichen der Solltemperatur registriert und eine Heiz- oder Kühlphase, die besser länger andauert hätte, wird durch das Computerprogramm abgebrochen. Auch nach langen Wartezeiten wird die gewünschte Solltemperatur des Druckbehälters hier nicht in befriedigender Weise erreicht.

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, die räumliche Temperaturungenauigkeit von ca. 1,5 °C des Luftthermostaten zu verbessern.

Zum Beispiel wurde getestet, ob durch das Aufstellen von Barrieren am Schrankboden chaotische Luftströmungen erzeugt werden können. Diese wiederum sollten ein ausgeglicheneres Temperaturprofil im Thermostatschrank bewirken. Auf der dem Windkanal zugewandten Seite kommt es an den Barrieren jedoch immer zu einem Luftstau und auf der anderen Seite zu einem Strömungsschatten. Strömungsverhältnisse, die eine verbesserte räumliche Temperaturhomogenität bewirkt hätten, konnten so nicht erzielt werden.

Bei einem anderen Versuch wurde das abnehmbare Deckblech am vertikalen Windkanalschacht (23b in Abb. III.35) durch eine provisorische Lochplatte ersetzt. Es wurde geprüft, ob die im Windkanal temperierte Luft so gleichmäßig über die gesamte Fläche des Abdeckbleches in den Schrankraum eingeführt werden kann. Wird geheizt, dann tritt die Luft oben jedoch immer deutlich wärmer aus als unten, so daß sich mit dem Lochblech im oberen Bereich des Thermostateninneren immer ein Überhitzungsgebiet einstellt.

Des weiteren wurde ein zusätzlicher Lüfter an verschiedenen Stellen im Thermostatschrank aufgestellt, um eine stärkere Durchwirbelung des Bereiches im Zentrum zu erreichen. Es konnte jedoch keine eindeutige Verbesserung der räumlichen Temperaturhomogenität im Luftthermostaten festgestellt werden.

Letztendlich erwies sich eine unveränderte Thermostatisierungsweise als die beste. Daß der zentrale Bereich des Schrankinneren strömungsberuhigt ist, kann nach den durch viele Versuche gemachten Erfahrungen als Vorteil gewertet werden. Die Temperatur im Zentrum ändert sich dadurch nämlich beim Heizen und Kühlen nur in einer trägen Weise, was eine gute Temperaturkonstanz gewährleistet, wenn der Luftthermostat auf seiner Solltempera-

tur gehalten wird. Bei allen Thermostatisiertests, bei denen mittels Führungsvorrichtungen Luft in den zentralen Bereich gelenkt wurde, waren starke Abweichungen der Druckbehältertemperatur von der Solltemperatur mit relativ schlechter Temperaturbeständigkeit zu beobachten.

Ein weiterer interessanter Test wäre es zu untersuchen, wie durch einen variabel einstellbaren Luftdurchsatz des Lüfters die Thermostatisierung im Luftthermostaten beeinflusst werden kann. Auch wäre es vorteilhaft, die Heizer nicht nur ein- und ausschalten, sondern sie auch mit variabler Spannung betreiben zu können. Dadurch würde sich die Möglichkeit einer PID-Regelung [476] eröffnen. Für beide Varianten müßten durch die Elektronikwerkstatt allerdings noch die Voraussetzungen geschaffen werden.

Ansonsten könnte eine Verbesserung der Druckbehälterthermostatisierung eventuell erreicht werden, wenn ein spezieller Thermostatisiermantel angefertigt würde, der um die Zelle gelegt und mit thermostatisiertem Wasser durchspült werden kann. Auch ein Neubau eines Autoklaven, der von vornherein einen Mantel für eine Wasserthermostatisierung besitzt, wäre sinnvoll. Der Luftthermostat kann dabei zur Thermostatisierung der Peripherie des Druckbehälters beibehalten werden.

Durch seine stabile Bauweise, die doppelten Verbundsicherheitsglasscheiben in den Flügeltüren (21 in den Abb. III.35 und III.36) und die Sicherheitsklappe (22 in den Abb. III.35 und III.36) bietet der Thermostatenschrank in hohem Maße zusätzlichen Schutz vor möglichen Gefährdungen, die durch die unter Druck stehende Druckapparatur ausgehen können. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn der Schrank während des Experimentierens nicht geöffnet werden muß. Es wurde deswegen auf die Fernbedienbarkeit der für eine Versuchsdurchführung wichtigen Gerätschaften (pneumatisch betriebenes Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1), elektrisch betätigtes Injektionsventil (EI gemäß Tab. III.1), Kolbenpumpe M305 (P2 gemäß Tab. III.1), elektrisch betriebene Kugelhähne (EK1 und EK2 gemäß Tab. III.1)) geachtet. Ihre Funktion ist ohne Öffnen des Luftthermostaten kontrollierbar. Auch eine Befüllung der Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil oder des Probenrohres an den elektrisch betätigten Kugelhähnen ist mit Hilfe von durch die Schrankwand geführten Kapillaren von außen her möglich. Wird mit dem Injektionsventil gearbeitet, so müssen die Kapillaren nach dem Beschicken der Probenschleife durch Absperrventile (AV5 und AV6 gemäß Tab. III.1) gesichert werden. Es könnte nämlich eine Undichtigkeit im Injektionsventil auftreten. Für die verwendeten Absperrventile wurde an der linken Schrankwand eine geeignete Haltevorrichtung angebracht (30 in Abb. III.36). Der obere Halterungszapfen ist für das Ventil am Einlaß vorgesehen, der untere für das am Auslaß.

Etwas unterhalb der Befestigungsmöglichkeit für die beiden Ventile wurde eine Vorrichtung angebracht, in der ein Gefäß zum Auffangen von durch das Kapillarsystem gedrückter Flüssigkeit abgestellt werden kann. Ganz besonders gut geeignet sind 50 ml-Laborflaschen (Art.-Nr.: 21801175) mit Schraubverschluß der Firma Schott Glas (Mainz), in deren Deckel ein kleines Loch zur Durchführung eines kurzen Kapillarstücks gebohrt wurde. Kommt es zur Entspannung eines Überdrucks, so wird durch den Deckel ein Herumspritzen von Flüssigkeit verhindert.

Des weiteren sind zwei Durchführungen mit Teflonhülsen in die linke Thermostatenwand eingebracht. Eine davon (32 in Abb. III.36) dient zum Einführen des Lichtleiters in den Luftthermostaten, der Licht von der Optikapparatur zum Lichteinlaßfenster des Autoklaven führt. Die andere Durchführung (33 in Abb. III.36) wird für das Netzkabel benützt, das die Steckdosen (14 in Abb. III.5) am Montagegestell mit Strom versorgt. Die Teflonhülsen verhindern, daß durch Scheuern die Kunststoffbeschichtung des Lichtleiters und die Isolation des Netzkabels beschädigt werden. In letzterem Fall ist dies von Bedeutung für die Arbeitssicherheit. Durch zwei weitere Löcher in der linken Schrankwand wird ein Schlauch mit Kühlwas-

ser für den druckfest gekapselten Rührer (siehe Punkt III.3.1.1.3.2) und das Gaszuleitungsrohr in den Luftthermostaten eingeführt.

Durch zwei Winkeleisen (34 in Abb. III.36) ist der Thermostatschrank rückwärtig an der Laborwand befestigt. Er ist dadurch vor Verrutschen geschützt, und es können somit auf diese Weise keine ungünstigen Spannungen im Rohrleitungssystem der Druckapparatur entstehen.

### III.3.3 Schalt- und Anzeigenschrank

Zur aufgebauten Apparatur gehört ein Blechkasten, in den verschiedene Schaltarmaturen, Anzeigeeinrichtungen und elektronische Geräte eingebaut sind. Er wird in dieser Arbeit als Schalt- und Anzeigenschrank bezeichnet. In einer ersten Zusammenstellung wurde er von der Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH (Engelsdorf) bezogen. Durch die zuständige Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg erfolgten an ihm verschiedene Umgestaltungs- und Erweiterungsarbeiten. Die Funktionen und Einrichtungen des Schalt- und Anzeigenschrankes, dessen aktuelle Vorderansicht durch Abbildung III.38 dargestellt ist, seien im Folgenden näher dargestellt.

Von der Stellung eines Hauptschalters (35 in Abb. III.38) ist die Stromversorgung aller in den Kasten eingebauten Gerätschaften abhängig. Nur wenn er in Einschaltstellung steht, sind die vier Digitalanzeigergeräte (36, 37, 40 und 41 in Abb. III.38) des Schalt- und Anzeigenschrankes aktiv, und ihre angezeigten Werte können vom Mikrocontroller eingelesen und an das Computerprogramm weitergegeben werden. Die Digitalanzeiger sind Geräte der Firma Philips Prozeß- und Maschinen-Automation GmbH (Kassel) vom Typ Digital 280 [473]. Sie verfügen über je eine serielle Schnittstelle vom Typ RS 485, über die sie mit dem Mikrocontroller in Verbindung gebracht sind. Ihre Anzeige kann gemessene Werte mit höchstens einer Nachkommastelle darstellen.

Die beiden oberen Digitalanzeiger (Art.-Nr.: 9407 300 0020 1) dienen dazu, die in der Apparatur vorherrschenden Drücke anzuzeigen. Das linke Gerät (36 in Abb. III.38) gibt den Druck im Vordruckbereich an, das rechte (37 in Abb. III.38) den im Druckbereich des Autoklaven. Beide Digitalanzeiger sind auf eine Anzeige mit einer Nachkommastelle eingestellt. Die Detektion der Drücke erfolgt unter Verwendung zweier DMS-Druckmeßumformer (DU1 und DU2 gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.1.2), die in die entsprechenden Druckbereiche integriert sind. Um mit ihnen messen zu können, sind Transformatoren mit Gleichrichtern zur Bereitstellung von Gleichspannung zwischen ihnen und den Digitalanzeigergeräten in Serie geschaltet (siehe Abb. VII.53). Verwendet werden Netzgeräte vom Typ NGF 24 (Art.-Nr.: 122-024) der Firma Schwille Elektronik GmbH (Kirchheim), die eine 220 V-Wechselspannung in eine 24 V-Gleichspannung umwandeln.

Die an den Digitalanzeigern (36 und 37 in Abb. III.38) dargestellten Druckwerte werden unverändert ins Computerprogramm eingelesen und stehen dort für die verschiedensten Zwecke zur Verfügung. Auf ihre Genauigkeit sei im Folgenden eingegangen. Der Größtfehler des an einem der betreffenden Digitalanzeigergeräte angezeigten Drucks sei als  $\Delta p(\Theta)$  bezeichnet. Er setzt sich aus zwei Bestandteilen zusammen. Einer davon ist der temperaturabhängige maximale Druckmeßfehler  $\Delta p_{ED517}(\Theta)$ , der durch den als Meßinstrument verwendeten DMS-Druckmeßumformer ED 517 verursacht wird. Innerhalb des gültigen Nenntemperaturbereiches von 20 °C bis 50 °C am Ort des Druckaufnehmers ist er genau berechenbar (siehe Gl. III.9). Der andere Bestandteil ist der durch das Digitalanzeigergerät selbst bedingte maximale Anzeigefehler, der als  $\Delta p_{Digital\ 280}$  bezeichnet sei.



Es gilt:

$$\Delta p(\Theta) = \Delta p_{ED517}(\Theta) + \Delta p_{Digital\ 280} \quad \text{Gl. III.15}$$

Wenn die zur Messung der Drücke im Vor- und Autoklavendruckbereich verwendeten Digitalanzeigergeräte wie im vorliegenden Fall auf die Anzeige einer Nachkommastelle eingestellt sind, dann kann für ihren durch sie selbst verursachten maximalen Anzeigefehler  $\Delta p_{Digital\ 280}$  laut ihrem Datenblatt [473] veranschlagt werden:

$$\Delta p_{Digital\ 280} = \pm 0,6 \text{ bar} \quad \text{Gl. III.16}$$

Sind die verwendeten DMS-Druckmeßumformer Temperaturen in ihrem Nenntemperaturbereich von 20 °C bis 50 °C ausgesetzt, so ergibt sich mit den Gleichungen III.9, III.15 und III.16 für den Größtfehler  $\Delta p(\Theta)$  des an einem der betreffenden Digitalanzeigergeräte angezeigten Drucks:

$$\Delta p(\Theta) = \pm \left( 4,8 + 4,32 \cdot \left( \frac{|\Theta - 25^\circ\text{C}|}{10^\circ\text{C}} \right) \right) \text{ bar} \quad \text{Gl. III.17}$$

Innerhalb des Nenntemperaturbereiches ist der höchstens mögliche Detektionsfehler  $\Delta p(\Theta)$  für die Drücke des Vor- und Autoklavendruckbereichs bei 25 °C mit  $\pm 4,8$  bar minimal. Bei 50 °C erreicht er mit  $\pm 15,6$  bar sein Maximum.

Die verwendeten DMS-Druckmeßumformer sind für das Messen von Überdrücken gebaut. Dementsprechend zeigen die Digitalanzeigergeräte, welche die Drücke im Vor- und Autoklavendruckbereich angeben, keine Absolutdrücke, sondern Relativdrücke gegenüber dem Atmosphärendruck an. Die Differenz zwischen diesen beiden Drücken macht ca. 1 bar aus. Angesichts des im Vergleich dazu relativ großen maximalen Druckdetektionsfehlers  $\Delta p(\Theta)$  ist eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Drücken kaum von Bedeutung.

Eine Meßwertanpassung der Anzeigen an den beiden Digitalanzeigergeräten, welche die Drücke im Vor- und Autoklavendruckbereich angeben, ist auf einfachem Wege nicht möglich. Es fehlen zwei zuverlässige Eichnormale, an deren Druckwerte die Anzeigen der Digitalanzeigergeräte angeglichen werden könnten. Es ist lediglich möglich, eine Justierung bei Atmosphärendruck vorzunehmen. Am einfachsten kann dies dadurch geschehen, daß die in die DMS-Druckaufnehmer integrierten Potentiometer bei geöffnetem Autoklaven so eingestellt werden, daß an den Digitalanzeigern Überdrücke von 0,0 bar angezeigt werden (siehe Punkt III.3.1.1.2). Des weiteren muß auf die werksseitigen Kalibrierungen der DMS-Druckmeßumformer und der Digitalanzeigergeräte vertraut werden.

Für die Trennung der aufgebauten Druckapparatur in einen Vor- und einen Autoklavendruckbereich und für die Kontrolle des Drucks im Druckbehälter ist das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.4) von Bedeutung. Durch einen Dreistellungsschalter (38 in Abb. III.38) am Schalt- und Anzeigenschrank kann zwischen einem automatischen Betrieb dieses Ventils oder einem manuellen Öffnen und Schließen gewählt werden (siehe auch Abb. VII.53). Um das pneumatisch betätigte Absperrventil über den Mikrocontroller und das Computerprogramm betreiben zu können, muß der Dreistellungsschalter in der linken Schaltstellung stehen. Ein Handbetrieb des Ventils ist durch die mittlere und rechte Stellposition ermöglicht. In der Mittelstellung ist das pneumatisch betätigte Absperrventil geschlossen, in der rechten Position ist es geöffnet. Ein grünes Signallämpchen (39 in Abb. III.38) leuchtet auf, wenn das Ventil automatisch oder manuell in den offenen Zustand gebracht wurde.

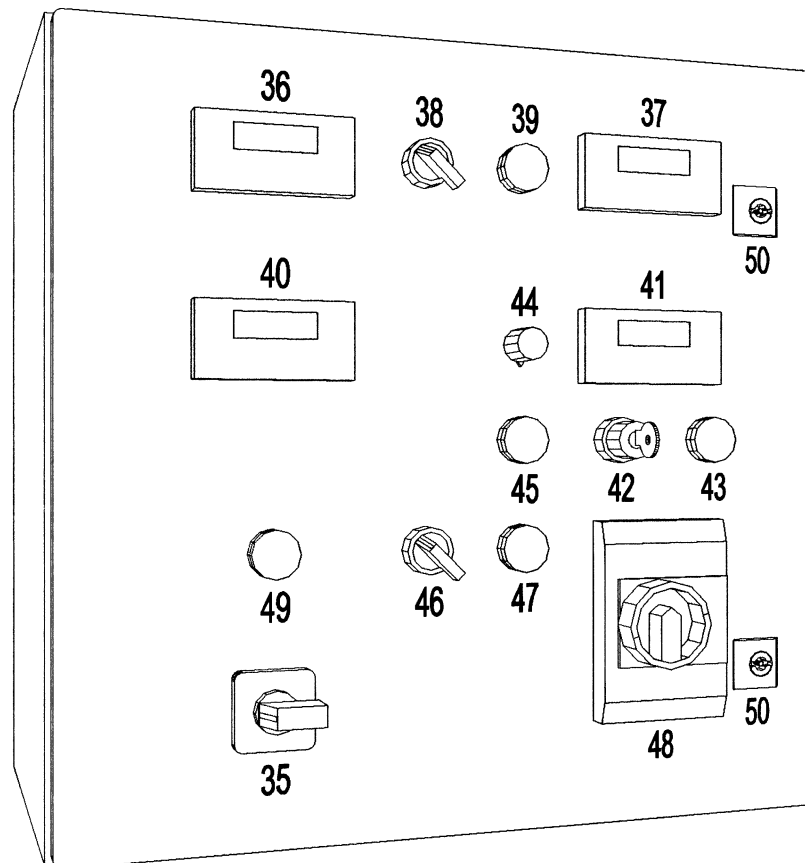


Abbildung III.38: Schalt- und Anzeigenschrank

(35: Hauptschalter, 36: Digitalanzeiger für Vordruck, 37: Digitalanzeiger für Autoklaven-  
druck, 38: Dreistellungsschalter für Wahl des Betriebsmodus des pneumatisch betätigten  
Hauptventils, 39: Signallämpchen für Zustand des pneumatisch betätigten Hauptventils,  
40: Digitalanzeiger für Autoklaventemperatur, 41: Digitalanzeiger für Drehzahl des Rühr-  
werksmotors, 42: Schlüsselschalter zur Aktivierung des Rührwerksmotors, 43: Signallämp-  
chen als Laufanzeige für Rührwerksmotor, 44: Drehknopf zum Verändern der Drehzahl des  
Rührwerksmotors, 45: Signallämpchen zum Anzeigen einer Betriebsstörung, 46: Dreistel-  
lungsschalter für Wahl des Betriebsmodus der Kolbenmembrandosierpumpe, 47: Signallämp-  
chen als Laufanzeige für Kolbenmembrandosierpumpe, 48: Motorschutzschalter für Kolben-  
membrandosierpumpe, 49: Signallämpchen ohne Funktion, 50: Drehriegelschlösser).

Ein drittes Digitalanzeigergerät (40 in Abb. III.38; Art.-Nr.: 9407 300 0120 1) dient zur An-  
zeige der Temperatur im Autoklaven. An ihm ist das Pt100-Widerstandsthermometer (siehe  
Punkt III.3.1.1.1.2.3) angeschlossen, das in die Wandung des Druckbehälters eingeschraubt  
ist und das mit seinem Thermofühler ins Autoklaveninnere hineinragt (siehe auch  
Abb. VII.54).

Standardmäßig ist es nicht möglich, bei einem Digitalanzeigergerät vom Typ Digi-  
tal 280 eine Anzeige mit zwei Nachkommastellen einzustellen. Um den Trend einer Tempera-  
turentwicklung im Druckbehälter besser beobachten zu können, ist es jedoch vorteilhaft, über  
eine zweite Nachkommastelle zu verfügen. Die Realisierung erfolgte auf spezielle Art und  
Weise: In einem bestimmten Betriebsmodus [474] des Digitalanzeigers ist es möglich, das  
Gerät so zu programmieren, daß ein mit einem Faktor multiplizierter Wert angezeigt wird. Da  
der Luftthermostat höchstens mit einer Temperatur von 60 °C betrieben wird und weil daher  
von den vier zur Verfügung stehenden Ziffernstellen der Anzeige im Normalbetrieb immer

nur höchstens drei benützt werden, besteht kein Hindernis für eine außerordentliche Erzeugung einer zweiten Nachkommastelle. Das Digitalanzeigegerät wurde deswegen so programmiert, daß ein mit dem Faktor 10 multiplizierter Wert dargestellt wird. Die Kommaanzeige des Gerätes wurde schwarz überklebt und eine Ziffernposition weiter links durch einen Leuchtaufkleber in passender Farbe ersetzt. Im Computerprogramm werden die eingelesenen Temperaturwerte zum Druckbehälter durch eine entsprechende Division korrigiert. Anschließend stehen die Autoklaventemperaturen für besondere Formen der Temperaturregelung, für die Darstellung in Graphiken und zum Abspeichern in Dateien mit zwei Nachkommastellen zur Verfügung. In den Abbildungen III.18, III.22 und III.25 ist die feinere Auflösung der Temperaturkurven zum Druckbehälter im Gegensatz zu denen des Luftthermostaten deutlich zu erkennen. Die während des Experimentierens auftretenden Veränderungen der Autoklaventemperatur können wegen des Vorhandenseins einer zweiten Nachkommastelle in den Temperaturdaten besser dargestellt und interpretiert werden. Durch eine feinere Auflösung der Kurve zur Luftthermostaten-temperatur wäre kein bedeutender Informationsgewinn zu erzielen. Bei dem Digitalanzeigegerät (26f in Abb. III.37), das die Temperatur des Luftthermostaten anzeigt, wurde deswegen auf die Erzeugung einer zweiten Nachkommastelle verzichtet.

Zur Genauigkeit des am entsprechenden Digitalanzeiger (40 in Abb. III.38) angezeigten und ins Computerprogramm eingelesenen Autoklaventemperaturwertes ist hier Folgendes anzumerken: Wird an dem Gerät keine Meßwertanpassung vorgenommen, so kann der maximale Fehler der angezeigten Temperatur als identisch mit dem Größtfehler der Temperaturdetektion  $\Delta\Theta_{\text{ohne MA}}$  (siehe Gl. III.14 unter Punkt III.3.2) angesehen werden, wie er bereits für die unangepaßte Anzeige der Luftthermostaten-temperatur am betreffenden Digitalanzeiger (26f in Abb. III.37) bestimmt wurde. Dies begründet sich zum einen dadurch, daß für die beiden Temperaturmessungen Widerstandsthermometer gleicher Norm verwendet werden. Zum anderen wirkt sich die Multiplikation des Autoklaventemperaturwertes mit dem Faktor 10 im entsprechenden Digitalanzeigegerät nicht verschlechternd auf die Genauigkeit des letztlich im Computerprogramm verwendeten Temperaturwertes aus. Ohne eine Meßwertanpassung sind die Größtfehler in der Bestimmung der Temperaturen des Luftthermostaten und des Autoklaveninneren relativ groß. Aus diesem Grund wurde eine solche an den beiden betreffenden Digitalanzeigern durchgeführt. Die Genauigkeit der Temperaturanzeigen dieser Geräte wird dadurch positiv beeinflusst. Wie eine Meßwertanpassung vorgenommen und welches Resultat erzielt werden kann, ist unter Punkt III.3.4 dargestellt.

Das vierte im Schalt- und Anzeigenschrank eingebaute Digitalanzeigegerät (41 in Abb. III.38; Art.-Nr.: 9407 300 0120 1) wird dazu verwendet, die Drehzahl des Rührwerksmotors (16 in Abb. III.6) des druckfest gekapselten Rührers (siehe Punkt III.3.1.1.3.2) im Autoklavendekkel anzuzeigen. Der Drehstrommotor, der den MagneDrive® II-Rührer (15 in Abb. III.6) über einen Keilriemen (18 in Abb. III.6) antreibt und der an der hinteren Montageplatte (10 in Abb. III.6) des im Luftthermostaten stehenden Montagegestells angebracht ist, kann durch die Betätigung eines Schlüsselschalters (42 in Abb. III.38) aktiviert werden. Als Motoransteuerung wird ein Frequenzumrichter vom Typ DF4-120-075 der Firma Klöckner-Moeller GmbH (Bonn) verwendet (siehe Abb. VII.55). Er ist ins Innere des Schalt- und Anzeigenschrankes eingebaut und wird durch Drehen am Schlüsselschalter eingeschaltet. Dieser Zustand wird durch das Leuchten eines grünen Signallämpchens (43 in Abb. III.38) angezeigt. Ein manuelles Erhöhen und Erniedrigen der Geschwindigkeit des Rührwerksmotors (16 in Abb. III.6) ist durch Verstellen eines Drehknopfes (44 in Abb. III.38) stufenlos möglich. Es können Drehzahlen bis maximal 3000 U/min eingestellt werden. Kleinere Geschwindigkeiten als 50 U/min sollen nicht für längere Zeit beibehalten werden, da der Drehstrommotor in dieser Betriebsweise beschädigt werden kann. Bei gewünschtem Stillstand des Motors ist seine Ansteuerung

mittels des Schlüsselschalters abzuschalten. Die Drehzahl des Rührwerksmotors wird vom Frequenzumrichter an das Digitalanzeigergerät übermittelt (siehe die Abb. VII.54 und VII.55). Das Verändern der Geschwindigkeit des Rührwerksmotors ist auch vom Computerprogramm aus möglich. An der Türe des Schalt- und Anzeigenschrankes ist rückwärtig ein Servomotor angebracht, der den Drehknopf (44 in Abb. III.38) verstellen kann. Auf eine entsprechende Veranlassung im Computerprogramm hin wird der Servo über die Vermittlung des Mikrocontrollers in die eine oder andere Richtung bewegt. Das Erhöhen und Erniedrigen der Motorgeschwindigkeit ist auch direkt vom Mikrocontroller aus möglich. Tritt während des Betriebs des den Rührwerksmotor ansteuernden Frequenzumrichters eine Störung auf, so wird dies durch das Leuchten eines roten Signallämpchens (45 in Abb. III.38) angezeigt.

Die Übertragung der Drehbewegung des Rührwerksmotors (16 in Abb. III.6) auf den MagneDrive® II-Rührer (15 in Abb. III.6) erfolgt ohne eine größere Drehzahlveränderung, da der hierfür verwendete Keilriemen (18 in Abb. III.6) in den Schlupfen der Keilriemenscheibe (17 in Abb. III.6) und des Umlaufgehäuses (15b in Abb. III.7) auf fast identischen Radien läuft. Soll der zur Drehzahlanzeige benützte Digitalanzeiger (41 in Abb. III.38) die genaue Geschwindigkeit des Rührers wiedergeben, so ist eine Eichung des Geräts notwendig, welche mit Hilfe eines Tachometer-Pickup (Art.-Nr.: P0911) der Firma Autoclave Engineers AE (Erie, Pennsylvania, USA) erfolgen kann. Dieser Drehzahlmesser, der in Deutschland über die Schmidt, Kranz & Co. GmbH (Velbert-Langenberg) zu beziehen ist, hat die Gestalt eines Rings. Er wird um die druckfeste Kapselung (15a in Abb. III.7) des MagneDrive® II-Rührer gelegt, die in ihrem Inneren eine Rührwelle mit aufgesetzten Magneteinheiten enthält. Wird der Rührer angetrieben, so können deren bewegte Magnetfelder eine Spannung in die im Tachometer-Pickup enthaltene Spule induzieren. Ein Drehzahlbereich von 0 U/min bis 3500 U/min wird dabei auf ein Spannungsintervall von 0 V bis 10 V abgebildet. Die aktuelle Drehzahl des Rührers kann über einen linearen Zusammenhang aus der an den Drähten des Tachometer-Pickup abgegriffenen Spannung errechnet werden. Anhand der erhaltenen Umlaufzahlen kann eine Eichung des betreffenden Digitalanzeigergerätes vorgenommen werden, so daß nicht mehr die Drehzahl des Antriebsmotors angezeigt wird, sondern die des Rührers selbst. Bislang wurde darauf verzichtet, da der Drehzahlunterschied gering ist und weil der MagneDrive® II-Rührer nur zum schnelleren Lösen größerer Tensidmengen und nicht für absorptionspektrophotometrische Experimente eingesetzt wurde.

Durch einen zweiten Dreistellungsschalter (46 in Abb. III.38) am Schalt- und Anzeigenschrank kann zwischen einem automatischen Betrieb der Kolbenmembrandosierpumpe (siehe Punkt III.3.1.3) oder einem manuellen Ein- und Ausschalten derselben gewählt werden (siehe auch Abb. VII.55). Um die Pumpe, die zum Aufbauen und Aufrechterhalten des Drucks in der Druckapparatur verwendet wird, über den Mikrocontroller und das Computerprogramm betreiben zu können, muß der Dreistellungsschalter in der linken Schaltstellung stehen. Ein Handbetrieb der Kolbenmembrandosierpumpe ist durch die mittlere und rechte Stellposition ermöglicht. In der Mittelstellung ist die Pumpe abgeschaltet, in der rechten Position ist sie aktiviert. Ein grünes Signallämpchen (47 in Abb. III.38) leuchtet auf, wenn die Kolbenmembrandosierpumpe automatisch oder manuell eingeschaltet wurde. Vor Überhitzung wird der Antriebsmotor der Pumpe durch einen Motorschutzschalter (48 in Abb. III.38) geschützt. Wird der Motor aufgrund einer zu langen Laufzeit zu warm, dann springt der Schalter in eine Abschaltstellung. Erst nach genügendem Abkühlen des Pumpenmotors läßt er sich wieder zurückstellen.

Die Frontplatte des Elektrokastens verfügt noch über eine weitere grüne Signallampe (49 in Abb. III.38), die jedoch gegenwärtig nicht benützt wird.

Nach Öffnen der beiden Drehriegelschlösser (50 in Abb. III.38) des Schalt- und Anzeigerschranks kann seine Türe, in welche die vier Digitalanzeigergeräte, die Schalter und die Leuchtanzeigen eingearbeitet sind, aufgeklappt werden. Alle Gerätschaften des Elektrokastrons sind dadurch für eventuell notwendige Wartungsarbeiten frei zugänglich.

### III.3.4 Meßwertanpassung an den Temperaturanzeigergeräten

Die Temperaturen des Autoklaveninhalts und der Luft im Thermostatschrank werden mit Hilfe von je einem Pt100-Widerstandsthermometer und einem Digitalanzeigergerät bestimmt. Über die Vermittlung des Mikrocontrollers werden die durch die Digitalanzeiger wiedergegebenen Temperaturwerte ins Computerprogramm eingelesen. Sie werden dort graphisch dargestellt und können zur Regelung einer Solltemperatur verwendet werden.

Ohne eine vorgenommene Meßwertanpassung sind die an den betreffenden Digitalanzeigergeräten (26f in Abb. III.37 und 40 in Abb. III.38) wiedergegebenen Temperaturen relativ ungenau (siehe Punkt III.3.2). Im Bereich positiver Temperaturen  $\Theta[^\circ\text{C}]$  beträgt deren maximal mögliche Abweichung von der tatsächlichen Temperatur mindestens  $1,4^\circ\text{C}$  (siehe Gl. III.14).

Um die Genauigkeit der Temperaturanzeigen zu verbessern, wurde eine Meßwertanpassung an den betreffenden Digitalanzeigergeräten (26f in Abb. III.37 und 40 in Abb. III.38) durchgeführt. Dabei erfolgte eine Angleichung ihrer Anzeigen an die Temperaturen zweier Eichnormale. Als solche wurden reines Eiswasser und siedendes Wasser verwendet. Die Ungenauigkeiten in der Temperaturbestimmung, die durch den relativ großen maximalen Anzeigerfehler der Digitalanzeiger  $\Delta\Theta_{\text{Digital } 280}$  (siehe Gl. III.12) und die Grenzabweichung des Pt100-Widerstandsthermometers  $\Delta\Theta_{\text{Pt100}}$  (siehe Gl. III.2) zustande kommen, können durch eine Meßwertanpassung beseitigt werden. Der Größtfehler der Temperaturanzeigen ist anschließend bedeutend kleiner. Er ergibt sich aus der Genauigkeit, mit der die Meßwertanpassung vorgenommen wurde.

Die Durchführung erfolgte folgendermaßen: Das Pt100-Widerstandsthermometer, das die Temperatur des Autoklaveninhalts mißt, wurde aus der Druckbehälterwand herausgeschraubt. Zusammen mit dem Pt100-Widerstandsthermometer zur Messung der Luftthermostatentemperatur wurde es an einer Stativvorrichtung befestigt. Die beiden Thermometer wurden anschließend in ihrer Anbringung so justiert, daß sie gleich tief in ein mit Magnetrührstab versehenes großes Becherglas hineinragten, unter welchem ein heizbarer Magnetrührer stand. Im nächsten Schritt wurde das Glasgefäß mit Eisbrocken und purem Wasser aus einer Reinstwasseranlage der Firma Millipore (Eschborn) gefüllt. Nach Erreichen der Gleichgewichtstemperatur wurden die Anzeigen der beiden betreffenden Digitalanzeigergeräte im dafür vorgesehenen Betriebsmodus [474] so korrigiert, daß Temperaturen von  $0,0^\circ\text{C}$  bzw.  $0,00^\circ\text{C}$  dargestellt wurden. Im Folgenden wurde das Wasser im Becherglas zum Sieden gebracht. Die Siedetemperatur von Wasser ist im Gegensatz zur Schmelztemperatur von Eis relativ stark vom vorherrschenden Luftdruck abhängig. Nur wenn ein Druck von 1 atm vorliegt, siedet reines Wasser genau bei  $100,0^\circ\text{C}$ . Da vom Vorherrschen dieses Luftdrucks nicht ausgegangen werden konnte, wurde zum Messen der tatsächlichen Siedetemperatur noch ein drittes Pt100-Widerstandsthermometer an die Stativvorrichtung angebracht und in geeigneter Weise in das Wasser des Becherglases eingetaucht. Dieses Thermometer gehört zu einem geeichten Präzisions-Temperaturmeßgerät vom Typ F250 [475] der Firma Automatic Systems Laboratories (Milton Keynes, UK). Innerhalb eines Temperaturbereiches von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $250^\circ\text{C}$  können mit diesem Gerät Temperaturen mit einem Fehler von höchstens  $\pm 0,025^\circ\text{C}$  bestimmt werden. Für die Ermittlung der genauen Temperatur des siedenden Wassers muß jedoch noch Folgendes beachtet werden: Um eine gute Stabilität des mit dem Präzisions-Temperaturmeß-

gerät bestimmten Siedetemperaturwertes zu erreichen, ist es erforderlich, das Becherglas mit dem siedenden Wasser vor dem im Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2) herrschenden Luftzug zu schützen. Letzterer wird durch den Luftkühler (24 in Abb. III.35) verursacht, der zur Luftumwälzung im Thermostatenschrank eingesetzt wird. Es ist nicht möglich, die Lüftung während der Meßwertanpassung abzuschalten, da dadurch auch das Digitalanzeigergerät zur Wiedergabe der Luftthermostatentemperatur abgeschaltet werden würde. Am besten ist es, das Becherglas mit den Pt100-Widerstandsthermometern so weit als möglich aus dem Luftthermostaten herauszunehmen und dessen Öffnung zu verschließen. Durch die beiden Flügeltüren (21 in Abb. III.35) ist dies wegen der aus dem Thermostatenschrank herausgeführten Widerstandsthermometer nur schlecht möglich. Ein zurechtgeschnittener Karton mit einem Durchführungsloch für die Kabel der Temperaturfühler, der mit Hilfe von Klebebandstreifen fixiert wird, kann alternativ zum provisorischen Verschließen sehr gut geeignet sein. Wenn das Becherglas mit dem siedenden Wasser vor dem Luftzug im Inneren des Thermostatenschrankes abgeschirmt ist, dann sind die Luftdruckbedingungen ausreichend stabil, um eine gleichbleibende Siedetemperatur messen zu können. Für die Temperatur des siedenden Wassers wurde durch das Präzisions-Temperaturmeßgerät ein Wert ermittelt, der etwas weniger als 100 °C betrug. Die Anzeigen der betreffenden Digitalanzeigergeräte wurden im entsprechenden Betriebsmodus [474] an ihn angeglichen.

Der maximale Fehler der Temperaturwerte, die an den beiden betreffenden Digitalanzeigergeräten nach einer Meßwertanpassung angezeigt werden, sei als  $\Delta\Theta_{MA} [^{\circ}\text{C}]$  bezeichnet. Er kann folgendermaßen abgeschätzt werden: Es sei angenommen, daß es möglich ist, die Anzeigenangleichungen an zwei Temperaturnormale mit einem maximalen Fehler von  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$  durchzuführen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß auch das Bestimmen der Siedetemperatur des Wassers durch das Präzisionsthermometer mit einem kleinen Fehler von maximal  $\pm 0,025^{\circ}\text{C}$  verbunden ist. Zählt man beide Fehler zusammen und rundet man zur nächsten Zehntelstelle auf, so läßt sich der Größtfehler der an den entsprechenden Digitalanzeigen wiedergegebenen Temperaturwerte angeben zu:

$$\Delta\Theta_{MA} = \pm 0,2^{\circ}\text{C} \quad \text{Gl. III.18}$$

Innerhalb vernünftiger Zeitabstände sollte die Meßwertanpassung an den Digitalanzeigen, welche die Temperaturen des Autoklaveninneren und des Luftthermostaten anzeigen, überprüft und gegebenenfalls erneuert werden.

### III.3.5 Steuerung über einen Mikrocontroller

Einige wichtige Funktionen der Druckapparatur sind über die Vermittlung eines Mikrocontrollers (MC gemäß Tab. III.1) von einem Computer aus steuerbar. Der Kleinrechner wurde in der für die Chemiefakultät der Universität Regensburg zuständigen Elektronikwerkstatt gemäß den speziellen Anforderungen gebaut. Er verfügt über eine zentrale Verarbeitungseinheit (CPU), einen Direktzugriffsspeicher (RAM), einen löschbaren programmierbaren Festspeicher (EPROM), einen Zähler und über mehrere Schnittstellen zur Kommunikation mit anderen Geräten. Darüber hinaus ist er mit einem Flüssigkristall-Anzeigefeld und einigen Tasten versehen, durch welche die meisten der Funktionen des Mikrocontrollers auch ohne Computer direkt vom Gerät aus ausgelöst werden können. Durch Abbildung III.39 ist eine Darstellung des gebauten Gerätes gegeben.

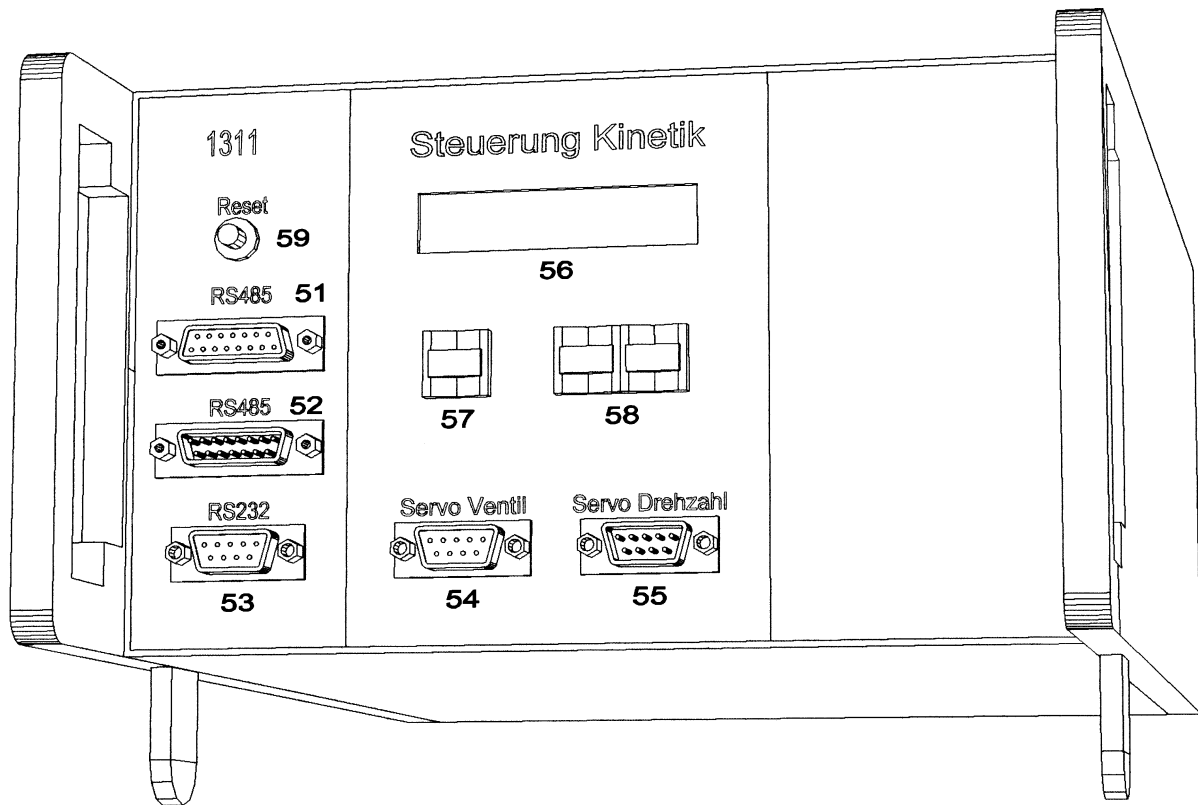


Abbildung III.39: Mikrocontroller (51-55: Steckanschlüsse, 56: Flüssigkristall-Anzeige, 57: Betriebsart-Taste, 58: Auf- und Ab-Tasten, 59: Reset-Knopf).

Über eine RS485-Schnittstelle mit 15poliger Steckbuchse (51 in Abb. III.39) steht der Mikrocontroller mit einigen Gerätschaften des Schalt- und Anzeigenschrankes (siehe Punkt III.3.3) in Verbindung (siehe die Abbn. VII.53, VII.54 und VII.55). Zum einen können hierüber die an den vier dort befindlichen Digitalanzeigen (36, 37, 40 und 41 in Abb. III.38) dargestellten Werte abgefragt werden. Es handelt sich dabei um die Drücke des Vor- und des Autoklaven-druckbereiches, um den zur Autoklaventemperatur gehörenden Wert und um die Drehzahl des Motors (16 in Abb. III.6), der den druckfest gekapselten Rührer (15 in Abb. III.6) im Druckbehälterdeckel antreibt. Zum anderen kann über diese Schnittstelle auch die Funktion der Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) und des pneumatisch betätigten Absperrventils (PV gemäß Tab. III.1) angesprochen werden, wenn die betreffenden Dreistellungsschalter (38 und 46 in Abb. III.38) des Schalt- und Anzeigenschrankes in den Stellungen für externen Betrieb stehen. Eine weitere RS485-Schnittstelle mit 15poligem Stecker (52 in Abb. III.39) dient zur Kommunikation mit Geräten, die zum Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2) gehören (siehe die Abbn. VII.56 und VII.57). Zum einen ist es über sie möglich, den Wert des Digitalanzeigers (26f in Abb. III.37) einzulesen, der die Temperatur im Thermostaten-schrank angibt. Zum anderen kann über diese Schnittstelle auf die Funktion der Heizer innerhalb des Windkanals (23b in Abb. III.35) Einfluß genommen werden, und es ist der Schaltzustand des elektrisch betätigten Magnetventils (28 in Abb. III.36) an der Rückseite des Thermostaten-schrankes festlegbar, welches den Kühlflüssigkeitsstrom durch den Luftkühler (24 in Abb. III.35) kontrolliert. Der Dreistellungsschalter (26d in Abb. III.37) des Armaturenbretts des Luftthermostaten muß hierfür in der Stellung für externen Betrieb stehen. Die Kommunikation des Mikrocontrollers mit dem Computer ermöglicht eine RS232-Schnittstelle<sup>38</sup> mit 9poliger Steckbuchse (53 in Abb. III.39). Hierüber werden Befehle des Computerprogrammes

<sup>38</sup> Baud rate: 9600; Data Bits: 8; Stop Bits: 1; Parity: None; Hardware Handshaking: None

empfangen und Daten an dasselbe gesendet. Über eine weitere 9polige Steckbuchse (54 in Abb. III.39) sind die beiden Servomotoren ansprechbar (siehe Abb. VII.55), welche die beiden Kugelhähne, die zum Injizieren durch Überdruckausgleich zwischen Vor- und Autoklavendruckbereich verwendet werden (siehe Punkt III.3.1.6.2), in je drei bestimmte Stellungen bringen können. Ein 9poliger Stecker (55 in Abb. III.39) gleich daneben ermöglicht die Kommunikation mit einem Servomotor (siehe Abb. VII.55), der sich auf der Rückseite der Türe des Schalt- und Anzeigenschrankes (siehe Punkt III.3.3) befindet und der die Stellung des Drehknopfes (44 in Abb. III.38) verändern kann, der zum Einstellen der Drehzahl des Rührwerksmotors (16 in Abb. III.6) dient. Die Geschwindigkeit des MagneDrive® II-Rührers (siehe Punkt III.3.1.1.3.2) im Autoklavendeckel kann hierüber durch den Mikrocontroller beeinflusst werden.

In die Front des Kleinrechners ist auch eine Flüssigkristall-Anzeige (56 in Abb. III.39) eingearbeitet. Nach dem Einschalten des Gerätes erscheint dort zunächst die Anzeige „Selbsttest“. Es wird überprüft, ob die Kommunikation mit allen fünf Digitalanzeigen (26f in Abb. III.37 und 36, 37, 40 und 41 in Abb. III.38), mit denen der Mikrocontroller in Verbindung steht, funktioniert. Ist dies aus irgendeinem Grund nicht der Fall, so wird auf dem LC-Display im Folgenden die Meldung „Fehler“ angezeigt. Anderenfalls geht der Mikrocontroller zur Betriebsart *Normal-Modus* über, und es erscheint die Luftthermostaten-temperatur auf dem Flüssigkristallfeld. Drückt man einige Sekunden lang auf die Betriebsart-Taste (57 in Abb. III.39), so wird ein blinkender Cursor angezeigt, und man befindet sich in der Betriebsart *Auswahl-Modus*. Durch Betätigen der Auf- und Ab-Tasten (58 in Abb. III.39) kann man nun zwischen verschiedenen Anzeigen wählen. Eine Übersicht hierzu gibt Abbildung III.40. Man kann die Autoklaventemperatur, die Drücke im Vor- und Autoklavendruckbereich und die Drehzahl des Rührwerksmotors anzeigen lassen. Des weiteren gibt es die Möglichkeit zu überprüfen, ob Heizung und Kühlung des Luftthermostaten oder die Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) aktiv sind. Auch kann kontrolliert werden, in welchem Zustand sich das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) und die beiden Kugelhähne (EK1 und EK2 in Abb. III.3) befinden. Wird über eine längere Zeit keine Taste mehr benutzt, so erlischt der Cursor, und der Mikrocontroller geht wieder in den *Normal-Modus* über. Die zuletzt gewählte Anzeige bleibt hierbei bestehen. Befindet sich das Gerät noch im *Auswahl-Modus* und wird die Betriebsart-Taste (57 in Abb. III.39) erneut einige Sekunden lang gedrückt, so erfolgt ein Wechsel in eine als *Stell-Modus* bezeichnete Betriebsart. Voraussetzung hierfür ist, daß es zur gerade aktiven Anzeige einen solchen Modus gibt. Je nachdem, welche Auswahl getroffen ist, können nun durch entsprechendes Betätigen der Auf- und Ab-Tasten (58 in Abb. III.39) verschiedene Aktionen vorgenommen werden. Zum einen ist es möglich, die Drehzahl des Rührwerksmotors (16 in Abb. III.6) zu erhöhen oder zu erniedrigen, wenn er eingeschaltet ist. Zum anderen können Heizung und Kühlung des Luftthermostaten und die Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) aktiviert und in den passiven Zustand versetzt werden. Des weiteren ist es möglich, das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) zu öffnen oder zu schließen, und die beiden Dreiwege-Kugelhähne (EK1 und EK2 in Abb. III.3) der Kugelhahnapparatur können nach oben oder unten hin geöffnet oder in eine in alle Richtungen sperrende Mittelstellung gebracht werden. Vom *Stell-Modus* zurück in den *Auswahl-Modus* gelangt man durch längeres Drücken der Betriebsart-Taste (57 in Abb. III.39).



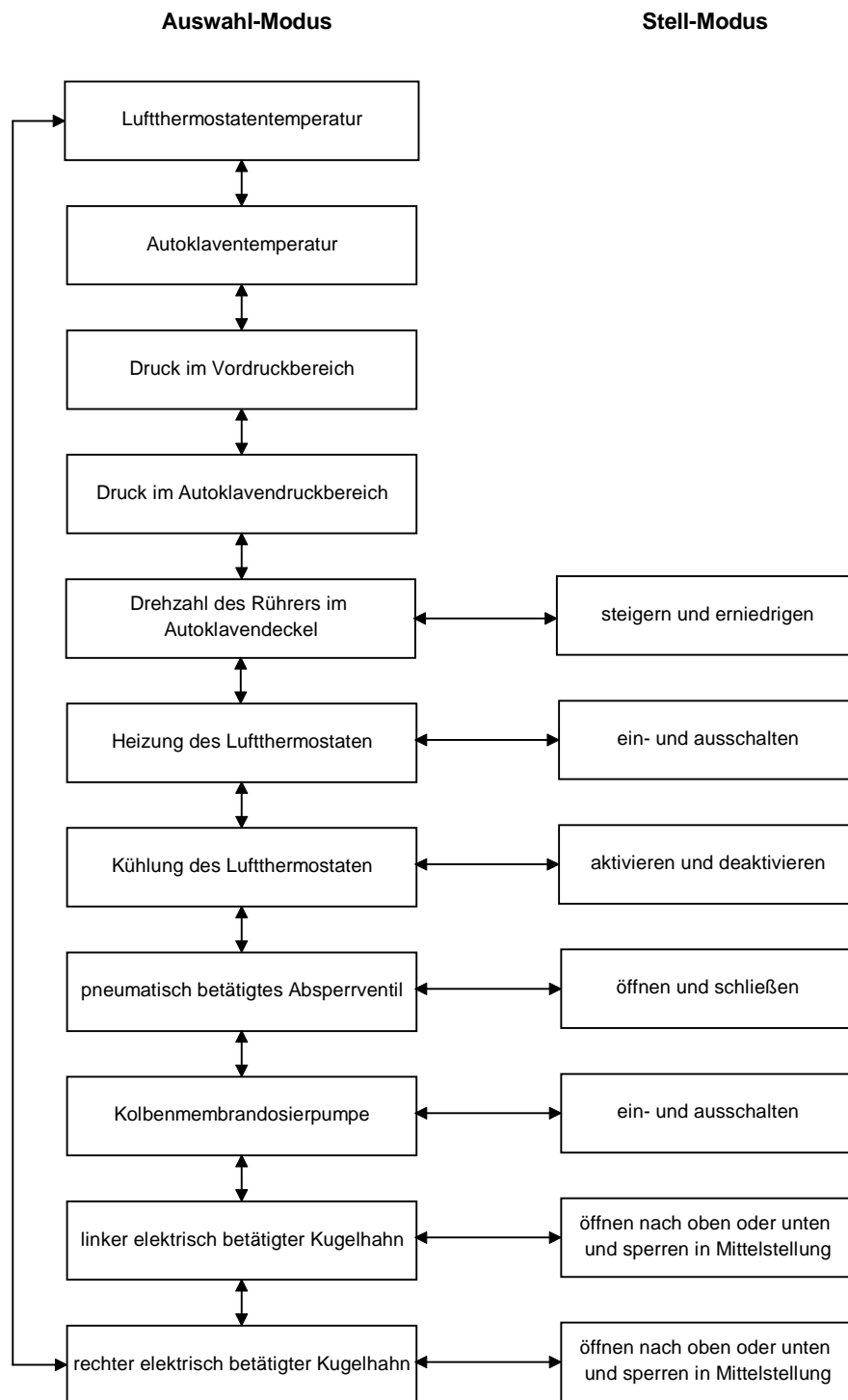


Abbildung III.40: Funktionalität des Mikrocontrollers im Tastenbetrieb.

Neben den verschiedenen Steckern, dem LC-Display und den erwähnten Betriebstasten verfügt der Mikrocontroller noch über einen Reset-Knopf (59 in Abb. III.39). Er ist für den Fall vorgesehen, daß das im Gerät ablaufende Programm wegen einer Betriebsstörung neu gestartet werden muß. Das Drücken des Knopfes bewirkt außerdem, daß alle vom Mikrocontroller kontrollierten Funktionen in ihren Grundzustand versetzt werden. Dies bedeutet, daß Heizung und Kühlung des Luftthermostaten und die Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) in einen passiven Zustand versetzt werden. Das pneumatisch betätigte Absperrventil

(PV gemäß Tab. III.1) und die beiden Kugelhähne (EK1 und EK2 in Abb. III.3) werden jeweils in die schließende Stellung gebracht. Das Betätigen des Reset-Knopfes bewirkt außerdem, daß die Meldung 'Reset' an den Computer versandt wird. Das dort laufende Programm ist so programmiert, daß es nach Erhalt dieser Meldung ebenfalls in einen passiven Grundzustand versetzt wird. Treten beim Neustart des Programms des Mikrocontrollers Kommunikationsprobleme mit den Digitalanzeigegeräten auf, so werden anschließend an die Meldung 'Reset' noch Fehlerbotschaften an das Computerprogramm übermittelt. Kann der Digitalanzeiger zur Luftthermostaten temperatur nicht abgefragt werden, so hat dies die Nachricht 'Fehler0' zur Folge. Kann die Autoklaventemperatur nicht ermittelt werden, so wird 'Fehler1' gesendet. Sind die Drücke zu Vor- und Autoklavendruckbereich nicht lesbar, so erfolgen die Botschaften 'Fehler2' und/oder 'Fehler3'. Wenn die Drehzahl des Rührwerksmotors nicht vom betreffenden Digitalanzeiger erhalten werden kann, dann wird die Meldung 'Fehler4' an das Computerprogramm geschickt. Dieses ist so programmiert, daß es den gemeldeten Fehler registriert und eine entsprechende Mitteilung an den Benutzer ausgibt.

Die vom Mikrocontroller ausführbaren Aktionen können vom Computer aus durch das Senden bestimmter Zeichenketten veranlaßt werden. Die Tabellen III.8 und III.9 geben einen Überblick über die Befehle, auf die der Kleinrechner reagiert. Es handelt sich dabei durchwegs um Zeichenketten vom Datentyp String. In den Tabellen wird zwischen tatsächlichen Zeichen (durch Anführungszeichen kenntlich gemacht) und Zeichen einer bestimmten Ordnungsnummer, die nicht darstellbar sind, unterschieden. Die beiden Zeichentypen werden durch Pluszeichen zu einer Kommando-Zeichenkette verknüpft. Weder die Anführungszeichen noch die verbindenden Pluszeichen sind Bestandteile des Befehlsstrings. Der größte Teil der Kommandos besteht aus je einem einzelnen Buchstabenzeichen, auf das Wagenrücklauf (Zeichen der Nummer 13 in der ANSI-Tabelle: #13) und Zeilenvorschub (Zeichen der Nummer 10 in der ANSI-Tabelle: #10) folgen.

Tabelle III.8 führt die Befehle (Nr.: 1-8 und 17-22 in Tab. III.8) auf, die das computergesteuerte Betätigen der Heizung und Kühlung des Luftthermostaten, des pneumatisch betriebenen Absperrventils, der Kolbenmembrandosierpumpe und der elektrisch betriebenen Kugelhähne ermöglichen. Ein weiteres aufgelistetes Kommando (Nr.: 23 in Tab. III.8) dient dazu, die Servomotoren abzuschalten, welche die Dreizeige-Kugelhähne bewegen. Es braucht unter den gegebenen Bedingungen nicht vom Computerprogramm aus gegeben werden. Nur der Vollständigkeit halber ist es erwähnt. Das Programm des Mikrocontrollers ist so programmiert, daß dieser Befehl nach jedem Stellvorgang der Kugelhähne ausgeführt wird. Notwendig ist dies, weil die Servomotoren im eingeschalteten und nicht bewegten Zustand immer ein wenig hin und her zuckeln würden.

Auch sind in Tabelle III.8 die Kommandos (Nr.: 15-16 in Tab. III.8) zum Erhöhen und Erniedrigen der Drehzahl des Rührwerksmotors des MagneDrive® II-Rührers gegeben. Je stärker die Geschwindigkeit des Motors verändert werden soll, desto mehr dieser Befehle (Nr.: 15-16 in Tab. III.8) müssen an den Mikrocontroller gesendet werden. Die Vorgabe einer bestimmten einzuhaltenden Drehzahl ist nicht möglich.

Weitere der in Tabelle III.8 aufgeführten Kommandos (Nr.: 9-13 in Tab. III.8) dienen dazu, die Anzeigen bestimmter Digitalanzeigegeräte durch den Mikrocontroller abzufragen und an das Computerprogramm weiterzugeben. Dabei werden neben dem ermittelten Anzeigewert auch aktuelle Apparaturzustandsangaben und eine Kennung übermittelt. Einerseits kann so durch das Computerprogramm überprüft werden, ob gegebene Befehle auch ausgeführt wurden und andererseits ist eine eindeutige Zuordnung erhaltener Daten erleichtert möglich.

Wird durch einen Befehl (Nr.: 9-10 in Tab. III.8) eine Temperatur angefordert, so werden Zustandsangaben bezüglich der Aktivität von Heizung und Kühlung des Luftthermostaten gemacht. Ein 'h' steht dabei dafür, daß die Heizer ausgeschaltet sind, ein 'H' dagegen

bedeutet, daß gerade geheizt wird. Befindet sich im Moment der Temperaturabfrage die Kühlung in passivem Zustand, so wird ein 'k' übermittelt. Wenn dagegen der Kühlkreislauf gerade geöffnet ist, dann wird ein 'K' gesendet. Nach den Zustandsangaben zur Heiz- und Kühlaktivität des Luftthermostaten folgt die entsprechende Wertekennung, wobei ein 't' für die Luftthermostatentemperatur und ein 'T' für die Autoklaventemperatur steht. Wird im Moment der Abfrage der Luftthermostatentemperatur gerade geheizt und nicht gekühlt, so könnte zum Beispiel folgende Meldung an den Computer erfolgen: '33.5Hkt'.

Wird durch einen entsprechenden Befehl (Nr.: 11-12 in Tab. III.8) ein Druckwert vom Computer angefordert, dann erfolgen neben der Übermittlung des am betreffenden Digitalanzeiger dargestellten Wertes Zustandsangaben zur Aktivität der Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) und zum pneumatisch betätigten Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1). Das Zeichen 'p' bedeutet, daß die Pumpe ausgeschaltet ist, ein 'P' steht dagegen dafür, daß sie gerade aktiv ist. Wird ein 'm' an den Computer geschickt, dann ist das pneumatisch betätigte Absperrventil momentan geschlossen. Ist dieses dagegen geöffnet, so wird ein 'M' übermittelt. Im Anschluß an die Zustandsangaben zur Kolbenmembrandosierpumpe und zum pneumatisch betätigten Absperrventil folgt noch die zugehörige Wertekennung. Der Kleinbuchstabe 'd' steht dabei für den Druck im Vordruckbereich, der Großbuchstabe 'D' kennzeichnet den Druck des Autoklavendruckbereichs. Ist zum Moment der Abfrage des Drucks im Autoklaven die Kolbenmembrandosierpumpe aktiv und ist das pneumatisch betätigte Absperrventil gerade geöffnet, dann könnte zum Beispiel folgende Botschaft an den Computer gesendet werden: '132.7PMD'.

Wenn durch den entsprechenden Befehl (Nr.: 13 in Tab. III.8) die Drehzahl des Rührwerksmotors vom Computerprogramm angefordert wird, so sendet der Mikrocontroller im Anschluß an den vom betreffenden Digitalanzeiger ermittelten Wert anstatt Zustandsangaben nur zwei Leerzeichen und dann den Kleinbuchstaben 'r' als Kennung. Eine Antwort an den Computer könnte demnach zum Beispiel so aussehen: '753 r'.

Ein weiterer Befehl (Nr.: 14 in Tab. III.8) ermöglicht es, Luftthermostaten- und Autoklaventemperatur und die Drücke von Vor- und Autoklavendruckbereich auf einmal abzufragen. Wenn gerade gekühlt und nicht geheizt wird und wenn die Kolbenmembrandosierpumpe ausgeschaltet und das pneumatisch betätigte Absperrventil geschlossen ist, dann könnte eine auf dieses Kommando hin erfolgende Botschaft an den Computer zum Beispiel folgendermaßen aussehen: '33.0hKt351.7hKT251.3pmd260.2pmD'. Wegen der vorgenommenen Einstellungen am betreffenden Digitalanzeigergerät (40 in Abb. III.38; siehe Punkt III.3.3) wird die Autoklaventemperatur um den Faktor 10 vergrößert übermittelt. Dies wird im Computerprogramm dadurch korrigiert, daß der entsprechende Wert nach dem Einlesen durch 10 dividiert wird.

Eine automatische Regelung der Temperatur des Luftthermostaten und des Drucks im Autoklaven kann auf zwei verschiedene Art und Weisen erfolgen: Zum einen ist dies durch das entwickelte Computerprogramm möglich. Zum anderen kann das Regeln nach dem Erhalt eines entsprechenden Befehls (24 in Tab. III.40) auch durch den Mikrocontroller erfolgen. Empfehlenswert ist dies vor allem dann, wenn Kinetikmessungen mit einer besonders genauen Zeitbasis erfolgen sollen. Werden Luftthermostatentemperatur und Druck im Autoklaven vom Computer aus geregelt und wird gleichzeitig eine kinetische Untersuchung vorgenommen, so sind im Programm nebeneinander zwei Zeitgeber (Timer) aktiv. Diese können sich gegenseitig ein wenig in ihrer Genauigkeit stören. Aus diesem Grund ist es besser, die Regelaufgabe dem Mikrocontroller zu übertragen, wenn eine Kinetikmessung, die besonders genau sein soll, vorgenommen wird. Im Computerprogramm ist dann nur der Timer für die kinetische Untersuchung aktiv. Dieser wird somit nicht durch einen zweiten Zeitgeber in seiner Genauigkeit beeinträchtigt.

Nr.:	Befehl	Aktion
1	'H'+#13#10	Heizung des Luftthermostaten einschalten
2	'h'+#13#10	Heizung des Luftthermostaten ausschalten
3	'K'+#13#10	elektrisch betätigtes Magnetventil (28 in Abb. III.36) des Luftthermostatenkühlkreislaufes öffnen
4	'k'+#13#10	elektrisch betätigtes Magnetventil (28 in Abb. III.36) des Luftthermostatenkühlkreislaufes schließen
5	'M'+#13#10	pneumatisch betriebenes Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) öffnen
6	'm'+#13#10	pneumatisch betriebenes Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) schließen
7	'P'+#13#10	Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) einschalten
8	'p'+#13#10	Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) abschalten
9	't'+#13#10	Luftthermostaten temperatur vom entsprechenden Digitalanzeigergerät (26f in Abb. III.37) abfragen und an den Computer senden
10	'T'+#13#10	Autoklaventemperatur vom entsprechenden Digitalanzeigergerät (40 in Abb. III.38) abfragen und an den Computer senden
11	'd'+#13#10	Druck im Vordruckbereich vom entsprechenden Digitalanzeigergerät (36 in Abb. III.38) abfragen und an den Computer senden
12	'D'+#13#10	Druck im Autoklavendruckbereich vom entsprechenden Digitalanzeigergerät (37 in Abb. III.38) abfragen und an den Computer senden
13	'r'+#13#10	Drehzahl des MagneDrive® II-Rührers (15 in Abb. III.6) vom entsprechenden Digitalanzeigergerät (41 in Abb. III.38) abfragen und an den Computer senden
14	'z'+#13#10	Temperaturen des Luftthermostaten und des Druckbehälters, Drücke im Vor- und Autoklavendruckbereich und Drehzahl des MagneDrive® II-Rührers (15 in Abb. III.6) von den entsprechenden Digitalanzeigergeräten (26f in Abb. III.37; 36, 37, 40 und 41 in Abb. III.38) abfragen und an den Computer senden
15	'+'+#13#10	Drehzahl des Rührwerkmotors (16 in Abb. III.6) des MagneDrive® II-Rührers (15 in Abb. III.6) erhöhen
16	'-'+#13#10	Drehzahl des Rührwerkmotors (16 in Abb. III.6) des MagneDrive® II-Rührers (15 in Abb. III.6) erniedrigen
17	'o'+#13#10	linken Kugelhahn (EK1 in Abb. III.3) nach oben hin öffnen
18	'a'+#13#10	linken Kugelhahn (EK1 in Abb. III.3) in schließende Mittelstellung bringen
19	'u'+#13#10	linken Kugelhahn (EK1 in Abb. III.3) nach unten hin öffnen
20	'O'+#13#10	rechten Kugelhahn (EK2 in Abb. III.3) nach oben hin öffnen
21	'A'+#13#10	rechten Kugelhahn (EK2 in Abb. III.3) in schließende Mittelstellung bringen
22	'U'+#13#10	rechten Kugelhahn (EK2 in Abb. III.3) nach unten hin öffnen
23	's'+#13#10	Servomotoren für Kugelhähne (EK1 und EK2 in Abb. III.3) ausschalten

Tabelle III.8: Befehle für den Mikrocontroller mit den damit verbundenen Aktionen.

Tabelle III.9 listet alle Befehle auf, die dem Mikrocontroller erteilt werden können und die mit seiner Regelfunktion in Zusammenhang stehen. Das Kommando (24 in Tab. III.9) zur Aktivierung der Regelung stellt eine längere Zeichenkette dar. Neben dem einleitenden Großbuchstaben müssen mehrere Parameter übergeben werden. Die verschiedenen Befehlssegmente müssen jeweils durch einen Wagenrücklauf (#13) voneinander getrennt werden. Abgeschlossen wird das Kommando, so wie die anderen auch, durch einen Wagenrücklauf (#13), gefolgt von einem Zeilenvorschub (#10). Die Parameter *Solldruck*, *Überdruck*, *Toleranz* und *Solltemperatur* sind Werte, die für die Regelung des Drucks im Autoklaven und der Luftthermostatentemperatur von elementarer Bedeutung sind. Soweit nähere Erläuterungen notwendig sind, werden die Parameter an anderer Stelle genauer erklärt (siehe III.3.8.1.1.3 und III.3.8.1.1.4). Die Regelungen durch den Mikrocontroller erfolgen nach genau den gleichen Algorithmen wie im Computerprogramm. Der im Kleinrechner vorhandene RAM-Speicher ermöglicht es, daß während des externen Regels Daten zu den Drücken und Temperaturen gespeichert werden. Bis zu 1024 Wertesätze können aufgezeichnet werden. Der mit dem Regelbefehl (24 in Tab. III.9) zu übergebende zusätzliche Parameter *Takt* legt fest, in welchem Zeitabstand die einzelnen Datensätze gespeichert werden sollen. Wird für diesen Wert eine Null übergeben, so ist die Speicherfunktion deaktiviert. Werden für den Parameter *Takt* andere Zahlen übergeben, so entsprechen diese in etwa dem Zeitabstand zwischen zwei Wertspeicherungen in Sekunden. Da der Speichertakt nicht sehr genau ist, muß durch das Computerprogramm festgehalten werden, zu welchem Zeitpunkt die Regelung an den Mikrocontroller übergeben und wann sie wieder beendet wurde. Aus der sich ergebenden Zeitdifferenz und der Anzahl der abgespeicherten Datensätze lassen sich dann die zugehörigen Zeiten errechnen. Alle Parameter des Regelbefehls (24 in Tab. III.9) sind als String-Zeichenketten in das Kommando einzufügen. Als Dezimaltrennzeichen müssen Punkte verwendet werden. Soll nur eine Temperaturregelung stattfinden und keine Druckregelung, so ist für den Parameter *Solldruck* ein sehr niedriger Wert (z. B.: '-10'), der nicht erreicht werden kann, zu übergeben. Im Programm des Kleinrechners wird der Algorithmus (siehe Punkt III.3.8.1.1.4) für die Aufrechterhaltung eines bestimmten Drucks im Autoklaven dann zwar nach wie vor durchlaufen, es resultiert daraus aber nie eine Betätigung der Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) oder des pneumatisch betriebenen Absperrventils (PV gemäß Tab. III.1). Aus noch ungeklärter Ursache hat der Mikrocontroller hin und wieder Schwierigkeiten, den Regelbefehl (24 in Tab. III.9) entgegenzunehmen, so daß dieser manchmal mehrfach gegeben werden muß.

Mit Erteilen des Befehls (25 in Tab. III.9), der die Regelung des Drucks im Autoklaven und der Temperatur im Luftthermostaten beendet, wird auch die Datenaufzeichnung im Kleinrechner gestoppt.

Zum Übertragen der im RAM-Speicher des Mikrocontrollers gespeicherten Daten gibt es einen weiteren Befehl (26a-26d in Tab. III.9). Nach dem einleitenden Großbuchstaben muß durch einen Wagenrücklauf (#13) abgetrennt noch eine Kennung übergeben werden, die spezifiziert, welche Temperaturen oder Drücke gesendet werden sollen. Nach Erhalt des Befehls schickt der Mikrocontroller alle Daten der angeforderten Sorte mit Zustandsangaben und Kennung zum Computer. Vor jedem einzelnen Wert stehen dabei vier Leerzeichen. Ist die Datenübertragung abgeschlossen, so wird 'Ende' gesendet. Eine Zeichenkette, die der Computer beim Einlesen von Luftthermostatentemperaturen erhält, könnte zum Beispiel folgendermaßen aussehen: ' 30.1hKt 30.1hKt 30.0hkt 29.9Hkt 29.9Hkt 30.0hktEnde'.

Die Entwicklung des im Mikrocontroller ablaufenden Programms und der Steuerbefehle erfolgte in Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt, in welcher der Kleinrechner auch gebaut wurde. Es ist möglich, Veränderungen daran vorzunehmen, wenn dies zum Beispiel im Zuge von Weiterentwicklungsarbeiten notwendig sein sollte. Das Programm des Mikrocontrollers ist einem EPROM-Chip aufgeprägt. Mit Hilfe eines speziellen Gerätes (EPROM-

Programmer), das in der Elektronikwerkstatt zur Verfügung steht, kann dieser durch Bestrahlen mit hartem UV-Licht gelöscht und durch die Einwirkung besonderer Spannungsimpulse neu programmiert werden. Eine sinnvolle Erweiterung der Funktionen des Mikrocontrollers bestünde zum Beispiel darin, daß er für die Steuerung der Kolbenpumpe M305 (siehe Punkt III.3.1.6.1) per Kontaktschluß ausgebaut wird. Auch könnte ein Servomotor an der Mikrometerschraube der Kolbenmembrandosierpumpe (siehe Punkt III.3.1.3) vom Mikrocontroller und damit auch vom Computer aus bedienbar gemacht werden. Eine automatische Regulierung der Förderrate dieser Pumpe könnte so verwirklicht werden.

Nr.:	Befehl	Aktion
24	'R'+#13+Solldruck+#13+Überdruck+#13+Toleranz+#13+Solltemperatur+#13+Takt+#13#10	Regelung der Temperatur im Luftthermostaten und des Drucks im Autoklaven gemäß verschiedener Regelparameter und Speicherung der Drücke und Temperaturen in einem bestimmten Takt
25	'Q'+#13#10	Beendigung von Regelung und Datenabspeicherung
26a	'S'+#13+'t'+#13#10	Auslesen der gespeicherten Luftthermostatentemperaturen
26b	'S'+#13+'T'+#13#10	Auslesen der gespeicherten Autoklaventemperaturen
26c	'S'+#13+'d'+#13#10	Auslesen der gespeicherten Drücke des Vordruckbereichs
26d	'S'+#13+'D'+#13#10	Auslesen der gespeicherten Drücke des Autoklavendruckbereichs

Tabelle III.9: Befehle für den Mikrocontroller, die speziell seine selbsttätige Druck- und Temperaturregelung betreffen, mit den damit verbundenen Aktionen.

### III.3.6 Spektroskopischer Anlagenteil

Absorptionsspektrophotometrische Untersuchungen an Stoffen, Reaktionen und mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid können aus verschiedenen Gründen nur in einem Einstrahlverfahren durchgeführt werden. Wollte man die Spektroskopie mit einem Zweistrahlverfahren betreiben, so müßte man zwei gleiche Druckbehälter mit Sichtfenster bauen, die während der Messungen unter identischen Druck- und Temperaturbedingungen zu halten wären. Es wäre hierfür ein enormer apparativer und finanzieller Aufwand zu betreiben. Der spektroskopische Anlagenteil der aufgebauten Apparatur ist demzufolge nach dem Prinzip des Einstrahlverfahrens ausgestaltet.

Vor allem für die Untersuchung von Kinetiken ist es hierbei wichtig, daß die verwendete Lichtquelle mit zeitlich konstanter Intensität strahlt. Bezüglich der zur Lichterzeugung zur Verfügung stehenden Gerätschaften bestanden aufgrund der Erfahrungen, die in zwei Diplomarbeiten [477, 478] gemacht wurden, Zweifel an der Konstanz der durch die Lampe abgegebenen Lichtintensität. Aus diesem Grund wurde der spektroskopische Anlagenteil mit einem Referenzsystem ausgestattet. Dieses ermöglicht es, zu jedem Zeitpunkt während einer kinetischen Untersuchung eine Messung der aktuellen Lichtintensität in Form eines Span-

nungssignals relativ zu einem anfangs bestimmten Wert vorzunehmen. Nach einer Digitalisierung durch einen AD-Wandler können eventuell auftretende Schwankungen rechnerisch aus den spektroskopischen Hauptdaten, die durch ein Dioden-Array-Spektrophotometer erhalten werden, im Computerprogramm herauskorrigiert werden.

Einen Überblick über den bestehenden optischen Aufbau des geschaffenen Lichtintensitätsreferenzsystems in Form einer Draufsicht und einer Schnittzeichnung geben die Abbildungen VII.32 und VII.33. Als Aufstellungsplattform für die einzelnen hierfür verwendeten Gerätschaften wurde in der für die Chemiefakultät der Universität Regensburg zuständigen Feinmechanikwerkstatt eine speziell an die bestehenden Rahmenbedingungen angepaßte Rasterplatte (RP gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.44) aus Aluminium mit Gummifüßchen angefertigt. Ebenso wurden Stativsockel (SS gemäß Tab. VII.1) aus Messing, Rundstabstützen aus Aluminium und Spanneisen (SE gemäß Tab. VII.1) aus Edelstahl hergestellt (siehe Abb. VII.45), mit Hilfe derer die optischen Geräte fest auf der Rasterplatte fixiert werden können. Das gewählte System zur Bauteilebefestigung bietet große Spielräume für Umgestaltungen, ohne feinmechanische Arbeiten notwendig zu machen. Mehrere der in den Überblicksdarstellungen (siehe die Abbn. VII.32 und VII.33) zum optischen Aufbau des Lichtintensitätsreferenzsystems dargestellten Bauteile wurden ebenfalls in der für die Chemiefakultät der Universität Regensburg zuständigen Feinmechanikwerkstatt hergestellt. Dazu gehören ein Lochblendenrohr (LR gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.36), eine Lichtleiterfixierung (LF gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.43), Filterfassungen von Filterhaltern (FH gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.41) und eines von drei Linsenfokussiersystemen (LS gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.37). Für die Anfertigung eines Referenzlichtdetektors (RD gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.42) wurde zudem mit der zuständigen Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg zusammengearbeitet. Alle in der Feinmechanikwerkstatt hergestellten Bauteile bestehen aus dem Material Aluminium. Zur Härtung ihrer Oberfläche wurden sie in schwarzer Farbe eloxiert. Weitere zum optischen Aufbau des Lichtintensitätsreferenzsystems gehörende Bauteile sind gekauft. Hierzu sind ein Lampengehäuse (LG gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.34), ein Strahlunterbrecher (SU gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.35), eine Irisblende (IB gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.38), ein Strahlteilerhalter (SH gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.40), zwei Filterhalter (FH gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.41) und zwei von drei benützten Linsenfokussiersystemen (LS gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.37) zu zählen. Es seien auch für diese Bauteile Zeichnungen vorgelegt, um die Darstellung der aufgebauten optischen Apparatur abzurunden.

### III.3.6.1 Lichtquelle

Bei allen durchgeführten Experimenten diente eine 150 W Xenon-Hochdrucklampe der Firma Osram (München) mit der Typenbezeichnung XBO 150 W/1 als Lichtquelle. Die Spannungsversorgung dieser Kurzbogenlampe erfolgt in der aufgebauten Apparatur durch einen Gleichstromgenerator (Power-Supply; Art.-Nr.: 8510-2) mit eingebauter Zündvorrichtung der Firma Oriol (Stratford, Connecticut, USA; Vertretung in Deutschland durch die LOT GmbH, Darmstadt). Zusammen mit einer 100 W Wolfram-Halogenlampe (100 W QTH) ist die Xenon-Hochdrucklampe (150 W Xe) in einem Lampengehäuse (Art.-Nr.: 7340), ebenfalls von der Firma Oriol, untergebracht. Mit Hilfe eines Konstantspannungsgebers (Konstanter) der Firma Gossen (Erlangen) kann die Halogenlampe mit regelbarem Gleichstrom versorgt werden. Ein Lüfter im Gehäuse gewährleistet eine ausreichende Kühlung der beiden Lampen, welche durch geeignete Einspannvorrichtungen (Firma Oriol; Art.-Nr.: 73404 für 150 W Xe; Art.-Nr.: 73402 für 100 W QTH) gehalten sind. Die für die optische Apparatur angefertigte Rasterplatte (RP gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.44) wurde so erstellt, daß das benützte Lampengehäuse (LG gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.34) in optimaler Position darauf ange-

schraubt werden kann. In dessen Inneren befindet sich ein quadratischer Konkavspiegel, der einen Teil des von einer Strahlungsquelle abgegebenen Lichts erfaßt und dieses auf einen Punkt vor dem Gehäuse fokussiert. An einer Stelle, die 63,5 mm außerhalb liegt, wird ein 1,8fach vergrößertes Bild der Lichtquelle erzeugt [479]. Durch Betätigen eines Schaltknopfes auf der Oberseite des Lampengehäuses (siehe Abb. VII.32) kann gewählt werden, ob das Licht der Xenon- oder der Halogenlampe vom Konkavspiegel erfaßt werden soll. Durch verschiedene Rändelschrauben können des weiteren die Stellung des Spiegels und die der Lampen feinjustiert werden, so daß das Licht in optimaler Weise aus dem Gehäuse austritt. Um die Xenon-Hochdrucklampe genügend weit anheben zu können, war es notwendig, einen Distanzring (siehe Abb. VII.39) zwischen ihrer Halterung und dem Lampengehäuse einzupassen. Er ist aus Aluminium angefertigt und wurde schwarz eloxiert.

Einen Vergleich der spektralen Strahlungsintensität der beiden eingesetzten Lampen in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt Abbildung VII.46. Bis zu einer Wellenlänge von ca. 540 nm besitzt die 150 W Xenon-Hochdrucklampe (150 W Xe) eine höhere Strahlungsintensität als die 100 W Wolfram-Halogenlampe (100 W QTH). Für Messungen im kurzwelligen Bereich ist sie deswegen besser geeignet. Weil Untersuchungen hauptsächlich im Bereich kurzer Wellenlängen erfolgten, wurde nur mit der 150 W Xenon-Hochdrucklampe gearbeitet. Wenn mit der errichteten Apparatur Messungen oberhalb einer Wellenlänge von ca. 540 nm vorgenommen werden, ist die Benützung der 100 W Wolfram-Halogenlampe (QTH) vorteilhafter. Im UV-Bereich könnten höhere Strahlungsintensitäten, als die 150 W Xenonlampe (150 W Xe) sie abgibt, durch eine 200 W Quecksilber-Xenonlampe (200 W Hg(Xe)) erzielt werden. Die spektrale Strahlungsintensität dieser Lichtquelle zeigt Abbildung VII.47. Wenn eine entsprechende Einspannvorrichtung (z. B.: Firma Oriel; Art.-Nr.: 73411) beschafft wird, dann kann die Lampe mit dem zur Verfügung stehenden Power-Supply im vorhandenen Lampengehäuse betrieben werden.

An die vorderseitige Öffnung des Lampengehäuses ist im bestehenden optischen Aufbau ein Strahlunterbrecher (SU gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.35) angebracht. Der Dunkelschieber (Art.-Nr.: 71430), der ein Gerät der Firma Oriel ist, erfüllt eine wichtige Funktion für die Erstellung von absorptionsspektroskopischen Kinetikmessungen (siehe Punkt III.3.8.1.2). Ist er in die schließende Stellung gebracht, so tritt kein Licht mehr aus dem Lampengehäuse aus. Im geöffneten Zustand behindert der Strahlunterbrecher das vom Konkavspiegel reflektierte Licht in keiner Weise.

Im Anschluß an den Dunkelschieber folgt im bestehenden optischen Aufbau ein Lochblendenrohr (LR gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.36). Dieses ist ein inwendig mit einem Gewinde versehenes Distanzrohr, zu dem eine Lochblendenjustierschraube und Lochblenden gehören. Von letzteren wurden mehrere Stücke mit unterschiedlichen Bohrungsdurchmessern angefertigt. Mit Hilfe eines speziellen Einschraubwerkzeugs ist es möglich, die Lochblendenjustierschraube mehr oder weniger weit in das Rohr einzudrehen. Eine eingesetzte Lochblende kann dadurch so positioniert werden, daß das Bild der Lichtquelle, das durch den Konkavspiegel vor das Lampengehäuse projiziert wird, genau auf ihr abgebildet wird. Wird eine Blende mit einem geeigneten Bohrungsdurchmesser verwendet und erfolgt eine entsprechende Justierung des Spiegels und der betreffenden Lampe durch die dafür vorgesehenen Rändelschrauben am Lampengehäuse, so kann ein bestimmter Teil des von der Lichtquelle abgegebenen Lichts für die weitere Nutzung ausgewählt werden.

Die verwendeten Xenonlampen sind Quarzglasblasen, in die zwei Wolfram-Elektroden eingearbeitet sind und die unter relativ hohem Druck mit Xenongas befüllt sind. Sie werden in senkrechter Ausrichtung in das Lampengehäuse eingebaut. Die untere ihrer Elektroden stellt jeweils die Kathode dar, die obere die Anode. Eine Lampe wird dadurch zum Brennen gebracht, daß die isolierende Gasstrecke zwischen den Elektroden durch Anwenden kurzer und hoher Zündspannungsimpulse ( $>25$  kV) ionisiert wird. Nach dem Zünden kann sie mit



einer wesentlich geringeren Spannung (20 V bei 7,5 A) betrieben werden. Eine Kathode ist in konischer Form ausgebildet. Es wird dadurch sichergestellt, daß an ihrer Spitze immer Temperaturen herrschen, die hoch genug für eine effiziente Elektronenemission sind, wenn eine ausreichend hohe Betriebsspannung an die Lampe angelegt ist. Die Anoden sind dagegen von stumpfer Form, damit die durch das Elektronenbombardement entstehende Hitze besser verteilt und abgeführt werden kann. Durch den Übertritt von Elektronen zwischen den Kathoden und Anoden kommt es zu Zusammenstößen mit Xenonatomen, die dadurch zur Strahlungsemission angeregt werden. Zwischen den Elektroden entstehen dadurch leuchtende Entladungsbögen, die ihre Positionen sehr rasch ändern. Das von diesen Bögen ausgehende Licht ist daher relativ unruhig. Direkt an der Kathodenspitze befindet sich jedoch der sogenannte „kathodische Brennfleck“. Er ist sehr strahlungsintensiv und gleicht einer punktförmigen Strahlungsquelle.

Bei Verwendung der Xenonlampe ist durch entsprechendes Justieren des Spiegels und der Lampenhalterung durch die dafür vorgesehenen Rändelschrauben das vor das Lampengehäuse projizierte Bild der Lichtquelle so auf die Blende im Lochblendenrohr zu positionieren, daß möglichst nur das Licht des kathodischen Brennflecks durch sie hindurchtritt. Man erhält auf diese Art und Weise eine flimmerfreie Lichtquelle. Zum Ausrichten des Bildes empfiehlt es sich, anstatt einer Lochblende ein zurechtgeschnittenes Papier mit Mittenmarkierung in die Lochblendenjustierschraube einzukleben. Wegen der hohen Strahlungsintensität der 150 W Xenonlampe muß dabei eine geeignete Schutzbrille getragen werden.

Das Licht einer Wolfram-Halogenlampe wird von einem stillstehenden Glühwendel ausgesendet. Es ist daher in vollständiger Weise frei von Flimmern. Folglich muß aus dem vor das Lampengehäuse projizierten Bild kein bestimmter Bereich herausgegriffen werden. Zur Vermeidung von Lichtintensitätsverlusten ist es deswegen besser, keine Blende im Lochblendenrohr zu verwenden, wenn mit der 100 W Wolfram-Halogenlampe gearbeitet wird.

Eine Nichtkonstanz der von einer Xenonlampe abgegebenen Lichtintensität kann abgesehen von Effekten, die vom hochfrequenten Springen des Lichtbogens herrühren, durch verschiedene Ursachen bedingt sein. Zum einen kann eine fortgeschrittene Alterung der eingesetzten Lampe der Grund für die beobachteten Schwankungen sein. Zum anderen ist zu beachten, daß eine frisch gezündete Lampe einer gewissen Einbrennzeit von wenigen Minuten bedarf, bis sie Licht mit gleichbleibender Intensität emittiert. Darüber hinaus sind Defekte an den Kabeln in der Lampenhalterung und am Power-Supply in Erwägung zu ziehen.

Eventuell auftretende Schwankungen der von einer verwendeten Xenonlampe abgegebenen Lichtintensität können durch das in den spektroskopischen Aufbau der Apparatur integrierte Referenzsystem quantitativ erfaßt werden. Dadurch sind rechnerische Korrekturen innerhalb des entwickelten Computerprogrammes ermöglicht. Eine andere Möglichkeit, dem Problem einer möglicherweise schwankenden Lichtintensität entgegenzuwirken, wäre es gewesen, ein Photofeedbacksystem in den spektroskopischen Anlagenteil zu integrieren. Hierbei wäre an der seitlichen Öffnung des Lampengehäuses (siehe Abb. VII.34) ein Detektor zur Messung der aktuell von der Xenonlampe abgegebenen Lichtintensität anzubringen gewesen. Je nach Übereinstimmung mit einem vorgegebenen Sollwert würde dann die vom Power-Supply abgegebene Stromstärke zu höheren oder tieferen Werten hin verändert, so lange, bis durch den installierten Detektor wieder die einzuhaltende Lichtintensität gemessen würde. Da die vom Gleichstromgenerator abgegebene Stromstärke zum Betreiben der Xenon-Hochdrucklampe nur innerhalb gewisser Grenzen variiert werden kann, wurde das Referenzsystem mit rechnerischer Datenkorrektur bevorzugt und realisiert.

### III.3.6.2 Gewinnung des Hauptsignals

Um absorptionsspektrophotometrische Untersuchungen an Mikroemulsionen und mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid durchführen zu können, ist es notwendig Licht durch den unter Druck stehenden Autoklaven zu senden und dieses anschließend durch ein dafür geeignetes Gerät zu detektieren. Das so gewonnene spektroskopische Hauptsignal wird anschließend in einen Computer eingelesen und dort verarbeitet.

#### III.3.6.2.1 Optischer Aufbau

Werden Experimente unter Verwendung einer Xenon-Hochdrucklampe durchgeführt, so sollte im Lochblendenrohr (LR gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.36) eine Lochblende eingesetzt sein, die es ermöglicht, durch entsprechende Justierungen nur das Licht des kathodischen Brennflecks hindurchtreten zu lassen. Das auf diese Weise erhaltene fast vollständig flimmerfreie Licht wird zum größten Teil in einen Lichtleiter eingeführt, welcher es zum Druckbehälter weiterleitet. Da die von der Xenonlampe abgegebene Lichtintensität unter Umständen schwanken kann, muß vorher jedoch noch ein kleiner Prozentsatz dieses Lichtes zur Erzeugung eines Referenzsignals abgezweigt werden. Außerdem ist es notwendig, daß durch eine entsprechende Vorrichtung die Intensität des durch den Druckbehälter gelenkten Lichtes reguliert werden kann. Durch den bestehenden optischen Aufbau ist dies alles folgendermaßen realisiert (siehe die Abbn. VII.32 und VII.33):

An das Lochblendenrohr ist ein Linsenfokussiersystem (LS gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.37; Nachbau) angegliedert, welches eine plankonvexe Quarzglaslinse (Firma Oriel; Art.-Nr.: 3-41340) mit einem Durchmesser von 25,4 mm, einer Dicke von 5,40 mm und einer Brennweite von 50 mm enthält. Durch entsprechendes Justieren am Stellhebel kann das innere Rohr des Linsenfokussiersystems so positioniert werden, daß das durch die Lochblende hindurchtretende Licht durch die eingesetzte Linse parallelisiert wird. Das so erzeugte parallele Strahlenbündel hat einen Durchmesser von etwa 16 mm.

Als nächstes Bauteil folgt eine Irisblende (siehe Abb. VII.38) zur Lichtintensitätsregulierung. Der Öffnungsdurchmesser dieses Geräts (Firma Oriel; Art.-Nr.: 62030) kann maximal 1,4" (35,6 mm) und minimal 0,08" (2,0 mm) betragen. Durch Einengen des parallelen Strahlenganges kann die Lichtintensität, die beim Detektor für das spektroskopische Hauptsignal (siehe Punkt III.3.6.2.4) angelangt, so reguliert werden, daß die Dioden dieses Gerätes nicht überlastet sind. Die Irisblende muß vor dem Auskoppeln des Lichtanteils zur Erzeugung des Referenzsignals in den optischen Aufbau eingebracht sein. Ein trotz der Verwendung einer Lochblende verbleibendes Flimmern des Lichts wirkt sich dann immer in gleicher Weise auf das Haupt- und das Referenzsignal aus. Dies ist für einen korrekten rechnerischen Ausgleich von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle von Bedeutung.

Im Anschluß an die Irisblende folgt ein Strahlteilerhalter (SH gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.40), der durch eine geeignete Rundstabstütze und einen Stativsockel (SS gemäß Tab. VII.1) gestützt und durch zwei Spanneisen (SE gemäß Tab. VII.1) fixiert ist (siehe Abb. VII.45). Im Inneren dieses Bauteils (Firma Oriel; Art.-Nr.: 78150) ist ein Quarz-Strahlteiler (Firma Oriel; Art.-Nr.: 78152) so gehalten, daß der parallelisierte Lichtstrahl im Winkel von 45° auf ihn trifft. Der Hauptanteil des Lichts durchquert den Strahlteiler geradewegs, während ein gewisser kleiner Anteil (etwa 5 % - 10 %) an der Oberfläche der Quarzplatte reflektiert wird. Auf diese Art und Weise wird im Winkel von 90° aus dem Hauptstrahlengang Licht für die Erzeugung eines Referenzsignals ausgekoppelt.

Gegenüber der Lichteinfallseite ist an den Strahlteilerhalter ein Linsenfokussiersystem (Art.-Nr.: 77330) der Firma Oriel angebracht. Es beinhaltet eine plankonvexe Quarzglas-

linse (Firma Oriel; Art.-Nr.: 3-41330) mit einem Durchmesser von 25,4 mm, einer Dicke von 7,00 mm und einer Brennweite von 38 mm. Durch entsprechendes Justieren am Stellhebel kann das innere Rohr des Linsenfokussiersystems so positioniert werden, daß das parallele Strahlenbündel durch die eingesetzte Plankonvexlinse auf das Ende eines Lichtleiters (LL gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.25) fokussiert wird. Die Brennweite der Linse ist so ausgewählt, daß das gesammelte Licht dort mit Winkeln auftrifft, die einen Eintritt in das Fasermedium erlauben.

Der Lichtleiter (siehe Punkt III.3.6.2.2) wird durch eine Lichtleiterfixierung (LF gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.43) an günstiger Position und in axialer Stellung gehalten. Die Befestigungsvorrichtung selbst ist durch eine Rundstabstütze, einen Stativsockel (SS gemäß Tab. VII.1) und zwei Spanneisen (SE gemäß Tab. VII.1) stabilisiert (siehe Abb. VII.45).

Das Licht des Hauptstrahlengangs durchquert auf seinem Weg zum Lichtleiter zwei Linsen und eine Strahlteilerplatte. Das Material Suprasil® II, aus dem diese Gegenstände bestehen, besitzt eine ausgezeichnete Durchlässigkeit für ultraviolettes und sichtbares Licht. Eine Transmissionscharakteristik zeigt Abbildung VII.48.

### III.3.6.2.2 Lichtleiter

In der errichteten Apparatur werden zwei Lichtleiter verwendet. Einer davon dient dazu, das gesammelte Licht des Hauptstrahlengangs des optischen Aufbaus zum Lichteintrittsfenster des Druckbehälters zu führen. Der andere wird dazu benützt, das durch das gegenüberliegende Fenster aus dem Autoklaven austretende Licht zum Detektor des spektroskopischen Hauptsignals (Dioden-Array-Spektrophotometer; siehe Punkt III.3.6.2.4) zu leiten.

Die beiden identischen und je 2 m langen Multifaser-Lichtleiter sind Sonderanfertigungen durch die Carl Zeiss Jena GmbH (Jena). Ihre Seele besteht jeweils aus einem 3 mm starken Bündel aus Fasern des Typs LUV 105. Lichtleitfähigkeit ist auch für den UV-Bereich gegeben. Abbildung VII.49 zeigt die Transmissionscharakteristik eines entsprechenden Lichtleiters der Länge 500 mm für den Wellenlängenbereich von ca. 190 nm bis 400 nm. Der Ein- und Austrittswinkel für Licht an den einzelnen Faserenden beträgt 12°. Licht, das nicht mit einem größeren Winkel zur Faserachse auf das Ende einer Faser trifft, wird nicht reflektiert und kann eindringen. Die unverschmolzenen Enden der Multifaserbündel sind in metallene Endhülsen (siehe Abb. VII.25) gefaßt, welche eine Fixierung der Lichtleiter am Dioden-Array-Spektrophotometer möglich machen. Die Lichtleiterfixierung (LF gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.43) der optischen Apparatur und die Lichtleiteradapter (siehe Abb. VII.23) der seitlichen Sichtfenster des Druckbehälters sind der Form der Endhülsen angepaßt. Hergestellt sind die Lichtleiter für die Verwendung innerhalb eines Temperaturbereiches von -30 °C bis 130 °C. Vor direkten mechanischen Einflüssen, die schädlich sein könnten, sind sie jeweils durch eine Metallummantelung mit Kunststoffüberzug (Schutzschlauchtyp SA) geschützt. Freie Lichtleiterenden können durch passende Gummikappen vor Beschädigungen durch Verkratzen bewahrt werden.

Beim Anstecken der beiden Lichtleiter an die für sie benützten Adapter sind Verdrillungen möglichst zu vermeiden, wenn durch das Dioden-Array-Spektrophotometer spektrale Lichtintensitätsverteilungen empfangen werden sollen, die über verschiedene Experimente hinweg gut miteinander vergleichbar sind. Man beachte hierzu auch die entsprechenden Ausführungen unter Punkt III.3.6.2.4.

### III.3.6.2.3 Sichtfenster des Druckbehälters

Das Licht des Hauptstrahlenganges des optischen Aufbaus wird nach Durchquerung des Strahlteilers durch eine Linse gesammelt und in einen Lichtleiter eingeführt. Durch diesen wird es zum Lichteintrittsfenster des Druckbehälters geleitet. Die metallene Endhülse des Lichtleiters (siehe Abb. VII.25) ist dort in einen Lichtleiteradapter (siehe Abb. VII.23) eingesteckt. Mittels dreier Madenschrauben kann eine Fixierung erfolgen. Zusätzlich zum Befestigen des Lichtleiters dient der Lichtleiteradapter auch als Druckschraube. Er preßt den Sichtfensterbaustein (siehe Abb. VII.22) in die für ihn geschaffene Aussparung in der Wandung des Autoklaven (siehe Abb. VII.8) und sorgt zusammen mit Dichtringen für Druckfestigkeit. Da das aus dem Lichtleiter kommende Licht in divergenter Weise austritt, ist es zur Vermeidung eines großen Lichtintensitätsverlustes notwendig, mit Hilfe einer Linse eine Strahlenparallelisierung zu bewirken. Durch das dem Lichteintrittsfenster gegenüberliegende Fenster kann dann wesentlich mehr Licht, das die Druckbehälterkammer durchquert hat, aufgefangen werden. Um das Einsetzen einer Linse in geeigneter Position zu ermöglichen, ist der Sichtfensterbaustein bearbeitet, und es ist ein Linsenhalter (siehe Abb. VII.24) eingeschraubt. Die Linse ist an diesem Bauteil stirnseitig unter Verwendung eines Schraubbrings in einem Lager gehalten. Eine Gesamtdarstellung ist durch Abbildung VII.21 gegeben. Man beachte auch die Erläuterungen und Informationen unter Punkt III.3.1.1.1.2.1.

Bei der im Linsenhalter eingesetzten Linse handelt es sich um eine 1,6 mm dicke plankonvexe Quarzglaslinse (Firma Oriel; Art.-Nr.: 3-41116) mit einem Durchmesser von 6,35 mm und einer Brennweite von 12,7 mm. Das Material Suprasil® II, aus dem sie besteht, gewährleistet eine sehr gute Durchlässigkeit für ultraviolettes und sichtbares Licht. Eine Transmissionscharakteristik zeigt Abbildung VII.48. Ist der Lichtleiter bis zum Anschlag in den Lichtleiteradapter eingesteckt, dann ist das betreffende Ende seines Faserbündels im Brennpunkt der Linse positioniert, vorausgesetzt, daß der Linsenhalter vollständig in den Sichtfensterbaustein eingeschraubt ist. Das aus dem Lichtleiter divergent austretende Licht wird durch die Linse in annähernder Weise parallelisiert und nach Durchtritt durch die Druckbehälterkammer zum größten Teil vom gegenüberliegenden Fenster erfaßt. Da das lichtaussendende Ende des Faserbündels mit einem Durchmesser von 3 mm angesichts der kleinen verwendeten Linse keine punktförmige Lichtquelle darstellt, wird eine vollkommene Parallelisierung nicht erzielt. Trotzdem bewirkt die Linse, daß deutlich mehr Licht auf das gegenüberliegende Lichtaustrittsfenster trifft.

Innerhalb des Sichtfensterbausteins, in den das durch die Druckbehälterkammer hindurchgetretene Licht einfällt, muß im Sinne der Minimierung von Lichtintensitätsverlust ebenfalls eine Linse untergebracht sein. Sie hat die Aufgabe zu erfüllen, das eintreffende Licht auf das Ende des Faserbündels des Lichtleiters zu fokussieren, der auf der Lichtaustrittsseite am Autoklaven angesteckt ist. Verwendet wird hierfür eine Linse, die mit der oben beschriebenen identisch ist. Sie ist auch auf die gleiche Art und Weise gehalten und positioniert.

Das System der in die Sichtfensterbausteine eingebrachten Linsen hat sich sehr gut bewährt. Es bestehen keine Probleme damit, daß nicht genügend Licht durch den Druckbehälter hindurchgeschickt werden könnte.

Um in die Druckbehälterkammer ein- und wieder ausdringen zu können, muß das Licht zweimal das Fenstermaterial der verwendeten Sichtfensterbausteine durchqueren. Es handelt sich dabei um je 8 mm dicke Scheiben aus farblosem synthetischen Saphir. Die optischen Achsen dieser anisotropen, optisch einachsigen Kunstedelsteine mit Korundstruktur sind in den Fenstereinheiten parallel zur Beobachtungsrichtung ausgerichtet. Die Brechungsindizes der Saphirfenster für senkrecht einfallendes Licht sind damit unabhängig von dessen Polaris-

tionsrichtung [481]. Parallel zur optischen Achse der künstlichen Edelsteine beträgt der Brechungsindex für Licht der Wellenlänge der Natrium-D-Linie (589 nm) 1,769, senkrecht dazu 1,760 [482]. Die Durchlässigkeit der synthetischen Saphire für ultraviolettes und sichtbares Licht ist sehr gut, wie die Transmissionscharakteristik der Abbildung VII.50 zeigt.

#### III.3.6.2.4 Dioden-Array-Spektrophotometer

Ein Lichtleiter, der an der Druckschraube des Lichtaustrittsfensters des Autoklaven angesteckt ist, wird dazu verwendet, das durch den Druckbehälter hindurchgegangene Licht zu einem Detektor zu führen. Seine Endhülse kann dort an einem Lichtleiteradapter angesteckt und fixiert werden. Bei dem zur Verfügung stehenden Detektor handelt es sich um ein Einstrahl-Simultan-Spektrometer vom Typ MCS220 [483] der Firma Carl Zeiss (Oberkochen). Durch einen Spalt mit unveränderbaren Abmessungen (0,05 mm x 0,25 mm) tritt das Licht aus dem Lichtleiter in das Innere des Spektrophotometers ein. An der Rückwand des Geräts befindet sich ein holographisches konkaves Reflexionsgitter, welches durch eine Blaze-Wellenlänge von 230 nm charakterisiert ist. Durch dieses erfolgt eine Wellenlängenzerlegung und eine Reflexion des Lichts auf eine Diodenzeile (Dioden-Array) aus 512 Silizium-Einzeldioden. Mit dem Dioden-Array-Spektrophotometer sind simultane spektroskopische Messungen in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 620 nm mit Integrationszeiten von 5,6 ms bis 42,6 ms möglich. Es wird eine praktische Auflösung von ca. 2,4 nm als Standardwert erreicht.

Durch einen im Dioden-Array-Detektor integrierten AD-Wandler (12 Bit) erzeugt das Gerät digitale Signale, die unter Verwendung eines geeigneten Kabels und einer Spektrometer-Interface-Karte in einen Computer eingelesen werden können. Mit einer zur Ausstattung des Spektrometers gehörenden I/O-Treiberplatine können außerdem Peripheriegeräte angesprochen werden. In der errichteten Apparatur wird sie zur Kommunikation mit dem AD-Wandler (siehe Punkt III.3.6.3.3) benutzt, der das analoge Signal des Referenzlichtdetektors (siehe Punkt III.3.6.3.2) digitalisiert. Die I/O-Treiberplatine steht über ein kurzes Breitbandkabel in direktem Kontakt zur Spektrometer-Interface-Karte. Beide Platinen sind in Steckplätze innerhalb des Computers (siehe Punkt III.3.7) eingebracht, der die errichtete Anlage kontrolliert. Das entwickelte Computerprogramm ermöglicht die Bedienung des zur Verfügung stehenden Spektrometers mit allen seinen automatisch auslösbaren Funktionen. Auch der an die I/O-Treiberplatine angeschlossene AD-Wandler kann durch das Programm betrieben werden. Das Dioden-Array-Spektrophotometer liefert die Hauptdaten von spektroskopischen Untersuchungen. Vom AD-Wandler können die zugehörigen Referenzdaten zum rechnerischen Ausgleich von Lichtintensitätsschwankungen erhalten werden.

Zur Beobachtung von Kinetiken werden die Steuerbefehle zur Aufnahme von Spektren in konstanten Zeitabständen von einem externen Gerät gegeben, da das Spektrometer selbst nicht über einen geeigneten integrierten Zeitgeber verfügt. Im gegenwärtigen Apparatenaufbau erfolgt die Taktung durch einen Timer des entwickelten Computerprogramms vom Rechner aus.

Wird auf die Genauigkeit der Zeitbasis ganz besonders großer Wert gelegt oder soll in sehr kleinen Zeitabständen gemessen werden, so ist die Anfertigung eines weiteren Mikrocontrollers sinnvoll, der mit dem Spektrometer und dem Computer in Kommunikation steht. Ein im Realzeitbetrieb arbeitender Kleinrechner wäre durch einen integrierten Timer in der Lage, unter sehr genauer Einhaltung eines bestimmten Takts und auch in sehr kleinen Zeitabständen das Dioden-Array-Spektrophotometer zur Aufnahme von Spektren und zur sofortigen anschließenden Datenübertragung zu veranlassen. Die in einem RAM-Speicher des Mikrocontrollers zwischengelagerten spektroskopischen Daten könnten nach Beendigung einer Kinetikmessung in den Computer eingelesen werden. Durch das die Anlage steuernde Computer-

programm wäre anschließend eine graphische Darstellung und eine Auswertung möglich. Es wäre möglich, den zusätzlichen Mikrocontroller in der zur Chemiefakultät der Universität Regensburg gehörenden Elektronikwerkstatt anfertigen zu lassen. Eine andere Möglichkeit, mit einer besonders genauen Zeitbasis und in sehr kleinen Zeitabständen zu messen, bestünde darin, ein moderneres Spektrometer mit eigenem Timer und ausreichend großem RAM-Speicher in die errichtete Apparatur zu integrieren. Sowohl die Verwendung eines weiteren Mikrocontrollers als auch die eines anderen Spektrophotometers würden größere Umgestaltungen des entwickelten Computerprogrammes notwendig machen.

Weil eine ganz besonders genaue Taktung von Kinetikmessungen für das bestehende Forschungsinteresse nicht von höchster Bedeutung ist und weil bislang vornehmlich mit großen Meßinkrementen gearbeitet wurde, konnte der große technische, zeitliche und/oder finanzielle Aufwand eingespart werden, der für die Erzielung einer sehr genauen Zeitgebung zu erbringen ist.

Auf die Charakteristik der vom Dioden-Array-Spektrophotometer empfangenen spektralen Lichtintensitätsverteilung bei Verwendung einer 150 W-Xenonlampe als Lichtquelle sei im folgenden näher eingegangen. Ihr entsprechend werden im Spektrometer die spektroskopischen Hauptdaten generiert, die ins Computerprogramm eingelesen werden. Sie setzen sich aus relativen Intensitätswerten zusammen, die gemäß den an der Diodenzeile entstehenden Spannungen gebildet werden.

Kurve A in Abbildung III.41 zeigt ein Intensitätsspektrum, wie es bei optimalen optischen Justierungen typisch ist. Der Druckbehälter war bei der Datenaufnahme mit reinem Kohlendioxid befüllt. Es herrschte ein Druck von 302,5 bar und eine Temperatur von 35,9 °C. Die Irisblende des optischen Aufbaus war so eingestellt, daß die Diodenzeile des Spektrophotometers mit der größten Lichtintensität bestrahlt wurde, welche noch nicht zur Überlastung einer der Dioden führte. Eine Justierung dieser Art ist durch eine Pegelanzeige mit 15 Segmenten an der Vorderseite des Lichtdetektors ermöglicht. Diese gibt ein Maß für den Beleuchtungsgrad der am intensivsten bestrahlten Diode unter den 512 Elementen der Detektionszeile. Je höher die auf sie auftreffende Lichtintensität ist, desto mehr Segmente der Pegelanzeige leuchten auf. Wird die Diode überlastet, dann beginnt die Anzeige zu blinken. Aus räumlichen Gründen ist es bei der aufgebauten Apparatur nicht möglich, die verschiedenen Justierhebel des optischen Aufbaus zu bedienen und gleichzeitig direkt auf die Pegelanzeige des Spektrometers zu blicken. Zur Lösung dieses Problems wurde im Labor an geeigneter Position ein Spiegel angebracht. Er macht es möglich, daß die Auswirkungen von Veränderungen an den optischen Justiereinstellungen zeitgleich beobachtet werden können. Vor der Aufnahme des exemplarisch herausgegriffenen Intensitätsspektrums (Kurve A in Abbildung III.41) wurde mit Hilfe des Spiegels eine Pegelanzeige eingestellt, bei der alle Segmente ohne zu blinken leuchteten. Im Wellenlängenintervall von 200 nm bis 280 nm kann bei diesem Spektrum so gut wie gar kein Licht detektiert werden. Danach folgt ein Bereich mit kontinuierlich ansteigender Lichtintensität. Bei 474 nm schließt sich ein hoher Peak an. Er repräsentiert das Maximum der beobachteten spektralen Intensitätsverteilung. Bis zur Wellenlänge 620 nm wird im Anschluß ein relativ hohes Lichtintensitätsniveau beibehalten. Dafür, daß im kurzwelligen Bereich nur relativ geringe Lichtintensitäten durch das Dioden-Array-Spektrophotometer detektiert werden können, gibt es mehrere Gründe aufzuführen: Zum einen strahlt die verwendete 150 W-Xenonlampe hier nur in verminderter Weise (siehe Abb. VII.46). Zum anderen lassen die Quarzlinen, die Lichtleiter und die Saphir-Sichtfensterbausteine in diesem Bereich Licht um so weniger gut hindurch, je kurzwelliger es wird (siehe die Abbn. VII.48, VII.49 und VII.50). Außerdem spielt eine bedeutende Rolle, daß das Licht mit steigender Frequenz in zunehmender Weise gebrochen und gestreut wird. Vor allem beim Durchgang durch den Druckbehälter treten diesbezüglich Lichtintensitätsverluste auf. Wenn der Autoklav eine opaleszierende Mikroemulsion enthält, dann erscheint der Druckbehälterinhalt bei einem

Blick durch das vorne angebrachte Schauglas aufgrund des verstärkten Streuens leicht bläulich.

Im Anschluß an das Aufnehmen der behandelten spektralen Lichtintensitätsverteilung wurde der Druck im Autoklaven in mehreren Schritten gesenkt, und es erfolgte jeweils die Erfassung eines weiteren Spektrums. Tabelle III.10 zeigt, bei welchen Drücken und Temperaturen alle in Abbildung III.41 dargestellten Kurven gemessen wurden. Auch sind die unter den jeweiligen Bedingungen vorherrschenden Dichten aufgeführt. Zu den Kurven A bis E wurden sie unter Anwendung des entwickelten Computerprogrammes nach dem Verfahren von Pitzer [484, 485] berechnet. Für das verbleibende Intensitätsspektrum (Kurve F in Abb. III.41) wurde die Zustandsgleichung für reale Gase von Van der Waals [486] zur Ermittlung der zugehörigen Dichte herangezogen<sup>39</sup>. Bezüglich der aufgenommenen Spektren ist deutlich zu erkennen, daß die ins Dioden-Array-Spektrophotometer gelangenden Lichtintensitäten mit abnehmender Dichte des Kohlendioxids im Druckbehälter geringer werden. Erklärt werden kann dies dadurch, daß der Brechungsindex des Mediums in der Autoklavenkammer im gleichen Zuge geringer wird. Da das Ende des Faserbündels des Lichtleiters, der am Lichteintrittsfenster angesteckt ist, im Vergleich zu der kleinen in den Sichtfensterbaustein eingesetzten Linse keine punktförmige Lichtquelle ist, gelingt eine Parallelisierung des von dort ausgehenden Lichtes nicht in vollkommener Weise. Beim Durchdringen des Saphirs ( $n_D = 1,769$  [482]) tritt es deswegen noch immer etwas divergent in die Druckbehälterkammer ein.

Mit Hilfe des Brechungsgesetzes, das von Snellius im Jahr 1615 aufgestellt wurde [77], läßt sich leicht nachvollziehen, daß der konische Öffnungswinkel des Lichtkegels um so größer ist, je geringer der Brechungsindex des Druckbehälterinhalts ist. Das Gesetz lautet:

$$\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Gl. III.19}$$

Darin sind  $n_1$  und  $n_2$  die Brechungsindizes zweier aneinandergrenzender Medien (Indizes 1 und 2).  $\Theta_1$  steht für den Winkel eines Lichtstrahls zum Einfallslot im Medium 1 und  $\Theta_2$  für den entsprechenden Winkel im Medium 2.

Der Durchmesser des Lichtfleckes auf der dem Lichteintrittsfenster gegenüberliegenden Seite der Autoklavenkammer wird mit kleiner werdendem Brechungsindex des Druckbehälterinhalts immer größer. Dadurch gelangt weniger Licht durch den Saphir des Sichtfensterbausteins auf der Lichtaustrittsseite, und als Folge davon können durch das Dioden-Array-Spektrophotometer nur mehr geringere Lichtintensitäten detektiert werden.

Eine Abschätzung der Brechungsindizes von Kohlendioxid unter den verschiedenen gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen ist auf der Grundlage der Lorentz-Lorenz-Gleichung möglich [488]. Sie gibt einen Zusammenhang zwischen Dichte und Brechungsindex und läßt sich schreiben zu:

$$\left( \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) \cdot \frac{1}{\rho} = A_R + B_R(T) \cdot \rho \quad \text{Gl. III.20}$$

Hierin gilt für den ersten refraktometrischen Virialkoeffizienten [488]:

$$A_R = 0,15194 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad \text{Gl. III.21}$$

<sup>39</sup>  $a=3,640 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$ ,  $b=0,04267 \text{ L mol}^{-1}$  [487].

Der zweite refraktometrische Virialkoeffizient ist temperaturabhängig und kann im Bereich von 20 °C bis 60 °C in guter Näherung berechnet werden durch [488]:

$$B_R(T) = 2,9963 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}^6}{\text{g}^2} - 2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^6}{\text{g}^2 \text{K}} \cdot T \quad \text{Gl. III.22}$$

Aus Gleichung III.20 kann entnommen werden, daß ein Senken der Dichte von Kohlendioxid in einer Verminderung des Brechungsindex resultiert. Dies erklärt das Verhalten der spektralen Lichtintensitätsverteilungen, die in Abbildung III.41 dargestellt sind. In Tabelle III.10 sind die auf der Grundlage der Gleichungen III.20 bis III.22 abgeschätzten Brechungsindizes zu den Druck- und Temperaturbedingungen gegeben, welche zu den Kurven A bis F gehören.

Kurve	p [bar]	Θ [°C]	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	n <sub>D</sub>
A	302,5	35,9	0,9351	1,2269
B	176,0	35,2	0,8536	1,2058
C	86,7	34,1	0,6345	1,1505
D	70,6	32,8	0,2654	1,0614
E	42,1	32,3	0,0946	1,0217
F	2,5	33,0	0,0044	1,0010

Tabelle III.10: Druck- und Temperaturbedingungen, Dichten und Brechungsindizes bezüglich der in Abbildung III.41 dargestellten spektroskopischen Hauptdatensätze.

Neben der Dichte und der Befüllung des Autoklaven gibt es noch einen weiteren Faktor, der beeinflussend auf die durch das Dioden-Array-Spektrophotometer empfangene spektrale Lichtintensitätsverteilung einwirkt. Es kann festgestellt werden, daß die Charakteristik spektroskopischer Hauptdatensätze auch etwas von der Torsion der verwendeten Lichtleiter abhängt. Abbildung III.42 zeigt zwei spektrale Lichtintensitätsverteilungen, die bei Bedingungen im Druckbehälter von 381,6 bar und 31,9 °C (Kurve G) und 385,1 bar und 31,6 °C (Kurve H) aufgenommen wurden, und die sich aufgrund verschiedener Verdrillungen ganz besonders stark voneinander unterscheiden. Bei den beiden dargestellten Kurven handelt es sich um die am stärksten voneinander abweichenden Lichtintensitätsspektren, die durch Manipulationen an den Lichtleitern erzeugt werden konnten. Sie wurden dabei an der Lichtleiterfixierung (LF gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.43) des optischen Aufbaus, an den Lichtleiteradaptern (siehe Abb. VII.23) der seitlichen Druckbehälterfenster und an der Lichtleiterbuchse des Dioden-Array-Spektrophotometers unter verschiedenen Torsionsspannungen stehend befestigt. Zur Erzeugung der sich in extremer Weise unterscheidenden Lichtintensitätsspektren, die in Abbildung III.42 gezeigt sind, waren teilweise sehr starke Verdrillungen notwendig. Achtet man dagegen auf gerades unverdrilltes Anstecken der Lichtleiter an ihren Adaptern, so bleibt die Charakteristik der am Dioden-Array-Spektrophotometer eingehenden spektralen Lichtintensitätsverteilung in guter Weise erhalten. An der Lichtleiterfixierung des optischen Aufbaus und an der Lichtleiterbuchse des Spektrometers können und sollten die Lichtleiter möglichst dauerhaft in unveränderter Weise befestigt bleiben. Ein häufiges An- und Abstecken an den Lichtleiteradaptern der seitlichen Druckbehälterfenster ist dagegen unumgänglich, da der Autoklav immer wieder beschickt und gereinigt werden muß. Hier ist immer auf ein Anstecken ohne Torsionsspannung zu achten, wenn über verschiedene Versuche hinweg gut vergleichbare Lichtintensitätsspektren erzielt werden sollen.



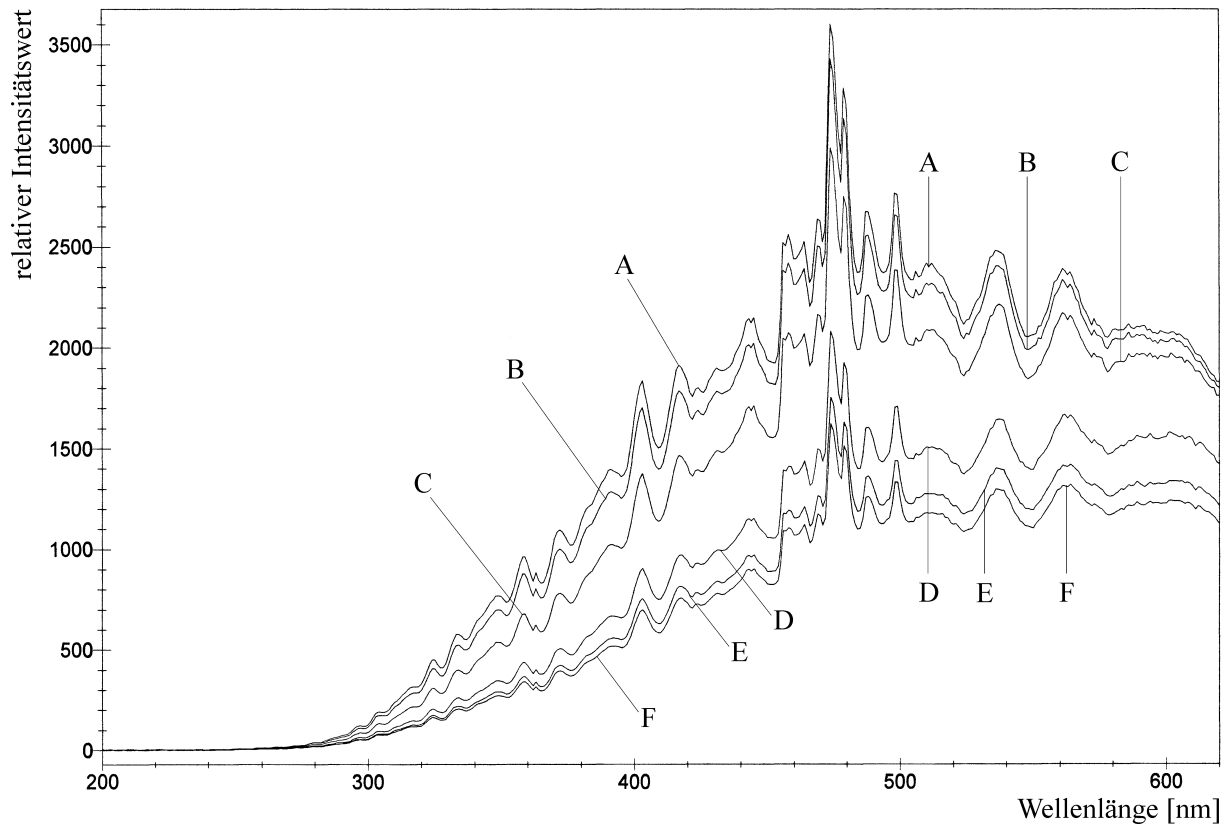


Abbildung III.41: Spektroskopische Hauptdatensätze bei Befüllung des Druckbehälters mit reinem Kohlendioxid unter verschiedenen Drücken und Temperaturen.

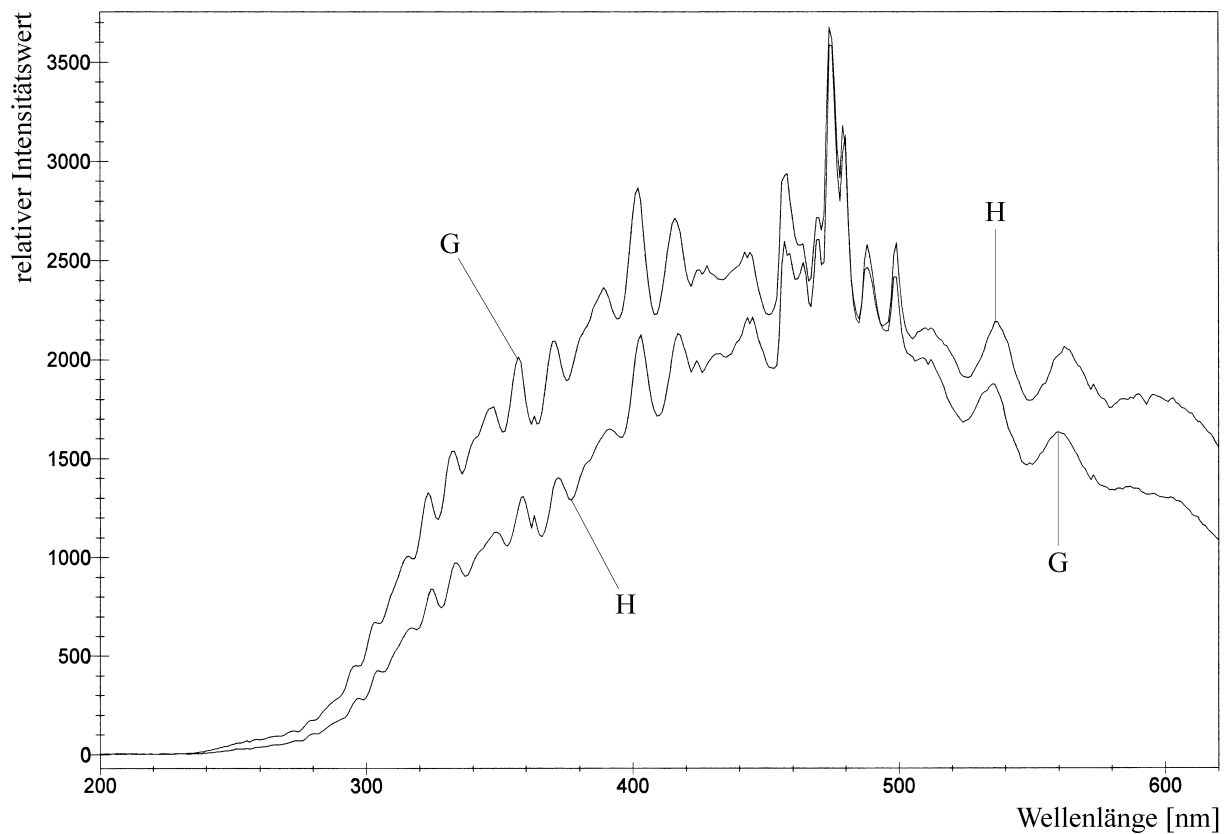


Abbildung III.42: Besonders stark unterschiedliche spektroskopische Hauptdatensätze bei Befüllung des Druckbehälters mit reinem Kohlendioxid unter ähnlichen Druck- und Temperaturbedingungen aufgrund von Lichtleiterverdrillungen.

### III.3.6.3 Erzeugung eines Referenzsignals

Um zu jedem Zeitpunkt während einer kinetischen Untersuchung ein Referenzsignal zur aktuellen Lichtintensität erzeugen zu können, wird ein kleiner Anteil Licht aus dem Hauptstrahlengang des optischen Aufbaus abgezweigt und nach geeigneter Abschwächung auf die Photodiode eines Referenzdetektors fokussiert. Das so erhaltene analoge Spannungssignal wird durch einen AD-Wandler digitalisiert und anschließend ins Computerprogramm eingelesen. Schwankungen der von der Lichtquelle abgegebenen Lichtintensität können dort mit Hilfe dieser Referenzwerte rechnerisch aus den spektroskopischen Daten des Hauptsignals herauskorrigiert werden.

#### III.3.6.3.1 Optischer Aufbau

Ein kleiner Anteil Licht (5 % bis 10 %) wird zur Erzeugung eines Lichtintensitätsreferenzsignals aus dem Hauptstrahlengang des optischen Aufbaus mittels eines Quarz-Strahlteilers (Firma Oriel; Art.-Nr.: 78152) im rechten Winkel ausgeblendet. An den Strahlteilerhalter (SH gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.40) sind in der Richtung des abgezweigten Lichts hintereinander zwei Filterhalter (FH gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.41) angegliedert. Diese Bauteile (Firma Oriel; Art.-Nr.: 71260) verfügen über je eine abnehmbare Abdeckung und einen Auswerfer. Die Filterhalter werden benötigt, um die Intensität des aus dem Hauptstrahlengang ausgeblendeten Lichts mittels geeigneter Filter auf ein Maß reduzieren zu können, das zur Erzeugung eines Referenzsignals durch die im Referenzlichtdetektor eingebaute Photodiode geeignet ist. Zur Lichtabschwächung können Reflexionsfilter (RF gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.41) verwendet werden, die am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie (Göttingen) hergestellt und über den *Lehrstuhl für Physikalische Chemie (Spektroskopie) / Prof. Dr. B. Dick* an der Universität Regensburg erhalten wurden. Es handelt sich um kreisförmige Quarzglasplättchen, die mit Chrom bedampft und in Aluminiumringe eingefast sind. Die Rahmungen sind so beschaffen, daß es möglich ist, die Filter aufeinanderzustecken. Seitlich sind die Aluminiumringe zu Unterscheidungszwecken mit Zahlenmarkierungen versehen. Die Transmissionscharakteristiken der Reflexionsfilter, die mit einem UV/VIS-Spektrophotometer der Firma Varian Deutschland GmbH (Darmstadt) vom Typ Cary 3E gemessen wurden, ähneln denen von Neutralfiltern. Abbildung VII.51 zeigt, daß ihre Lichtdurchlässigkeit im Spektralbereich von 200 nm bis 650 nm eine nur relativ schwache Abhängigkeit von der Wellenlänge aufweist. Gemittelte Transmissionswerte für diesen Bereich sind durch Tabelle III.11 gegeben. Zur Halterung der Filter wurden zwei speziell angepaßte Filterfassungen (siehe Abb. VII.41) angefertigt. Eine für die Detektion des Referenzsignals geeignete Abschwächung des aus dem Hauptstrahlengang ausgeblendeten Lichts kann durch eine Kombination der Reflexionsfilter mit den Nummern 1, 37 und 21 erzielt werden (siehe Punkt III.3.6.3.2).

Im Anschluß an die beiden Filterhalter folgt im bestehenden optischen Aufbau ein weiteres Linsenfokussiersystem (LS gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.37). Im Inneren dieses Bauteils (Firma Oriel; Art.-Nr.: 77330) ist eine plankonvexe Quarzglaslinse (Firma Oriel; Art.-Nr.: 3-41329) mit einem Durchmesser von 25,4 mm, einer Dicke von 8,40 mm und einer Brennweite von 33 mm untergebracht. Wie die beiden anderen im optischen Aufbau verwendeten Linsen besteht sie aus dem Material Suprasil® II, das eine ausgezeichnete Durchlässigkeit für ultraviolettes und sichtbares Licht aufweist (siehe Abb. VII.48). Wird der Stellhebel des Linsenfokussiersystems entsprechend justiert, so wird das vom Strahlteiler her kommende annähernd parallele Licht, das die Reflexionsfilter durchdrungen hat, auf die zur Lichtdetektion verwendete photosensitive Fläche der Photodiode des Referenzlichtdetektors fokussiert.

### III.3.6.3.2 Referenzlichtdetektor

In Zusammenarbeit mit den Werkstätten der Feinmechanik und der Elektronik, die an der Universität Regensburg für die chemische Fakultät zuständig sind, wurde ein Referenzlichtdetektor entwickelt. Durch ihn wird zu dem aus dem Hauptstrahlengang des optischen Aufbaus ausgeblendeten Licht ein analoges Spannungssignal erzeugt. Dieses stellt einen repräsentativen Wert für die momentan von der Lichtquelle abgegebene Lichtintensität dar.

Eine technische Zeichnung des Referenzlichtdetektors (RD gemäß Tab. VII.1) ist durch Abbildung VII.42 gegeben. Zur Lichtdetektion ist in das Aluminiumbauteil stirnseitig mittels eines Zweikomponentenklebers (Firma Henkel Teroson GmbH (Heidelberg); Glas-Metallkleber) eine Photodiode eingeklebt. Es handelt sich dabei um eine monolithische Zweifach-Silizium-Photodiode vom Typ S2841 [489] der Firma Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH (Herrsching). Sie besitzt zwei in einen Metallstreifen eingearbeitete photosensitive Flächen, die einen Durchmesser von je 2,54 mm haben und deren Zentren jeweils 2,05 mm von der Mittelachse der Diode entfernt liegen. Als Fenstermaterial dient synthetisches Quarzglas. Die Diode zeichnet sich durch eine gute Temperaturstabilität, eine relativ hohe Empfindlichkeit für UV-Licht, einen kleinen Dunkelstrom und geringes Nebensprechen aus. Abbildung VII.52 zeigt ihre Spektralempfindlichkeit innerhalb des Wellenlängenbereiches zwischen 190 nm und 1000 nm, für den sie geeignet ist.

Würde man zur Lichtdetektion eine Photodiode verwenden, die nur über eine einzige photosensitive Fläche verfügt, so müßte eine Thermostatisierung des Sensors vorgenommen werden. Durch die Bestrahlung mit Licht kommt es nämlich zu einer Erwärmung der dotierten Siliziumschicht. Neben dem lichtbedingten Strom würde ohne Thermostatisierung ein temperaturbedingter Strom fließen, der in seiner Stärke nicht zu jedem Zeitpunkt bestimmbar ist. Nur wenn eine Einfach-Photodiode auf gleichbleibender Temperatur gehalten wird, kann der durch sie fließende Strom, der ein Maß für die Intensität des auf ihre photosensitive Fläche fallenden Lichtes sein soll, ohne weiteres entsprechend korrigiert werden. Hierfür ist ein im abgedunkelten Zustand gemessener Dunkelstromwert von allen unter Belichtung gemessenen Stromstärkewerten abzuziehen. Die notwendige Thermostatisierung könnte zum Beispiel in der Weise erfolgen, daß ein Kupferblock, in den die Diode eingesetzt ist und der mit einem Thermofühler versehen ist, durch ein Peltier-Element und eine geeignete Regelvorrichtung auf konstanter Temperatur gehalten wird. Nachteile hierbei sind einerseits der zu betreibende technische Aufwand und andererseits das sich am Diodenhalterungsblock bildende Kondenswasser, wenn auf eine Temperatur unterhalb der Raumtemperatur thermostatisiert wird.

Die im Referenzlichtdetektor verwendete Zweifach-Photodiode ermöglicht es, ein Signal zu erzeugen, welches temperaturunabhängig und proportional zu der zu beobachtenden Lichtintensität ist. Es wird dabei ausgenützt, daß ihre beiden photosensitiven Flächen gemeinsam in einen kleinen Metallstreifen eingearbeitet sind. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit von Metall kann näherungsweise davon ausgegangen werden, daß die beiden dotierten Siliziumschichten immer der gleichen Temperatur ausgesetzt sind. Belichtet man nur eine der beiden Flächen und hält man die andere verdunkelt, so kann durch eine Differenzschaltung der Temperaturanteil aus dem Signal eliminiert werden. Die Erwärmung der Diode durch die Bestrahlung mit Licht spielt dann keine Rolle mehr, und auf eine Thermostatisierung kann somit verzichtet werden. Die benützte Zweifach-Silizium-Photodiode ist in die Stirnseite des Aluminiumgehäuses des Referenzlichtdetektors in leicht exzentrischer Weise eingelassen, so daß das vom Strahlteiler her kommende und durch die Reflexionsfilter abgeschwächte Licht durch die nachfolgende Linse genau auf eine der beiden lichtempfindlichen Zonen fokussiert werden kann. Vor dem Fenster der Diode ist eine Lochblende an das Detektorbauteil angeschraubt. Die dunkel zu haltende photosensitive Fläche der Zweifach-Silizium-Photodiode

wird dadurch abgedeckt und vor Streulicht geschützt, während die andere durch das Loch der Lochblende bestrahlt werden kann. Damit es möglich ist, den Durchmesser der Lichtdurchlaßbohrung zu variieren, ist die vor der Diode notwendige Blende so ausgeführt, daß sie gegen eine andere ausgewechselt werden kann. Trotz der Verwendung einer geeigneten Lochblende läßt es sich nicht ganz vermeiden, daß ein wenig Licht auf die abgedeckte lichtempfindliche Zone fällt. Vor allem können dies Reflexionen an der bestrahlten photosensitiven Fläche und am Diodenfenster bewirken. Um das Spiegeln von Licht am Quarzglasfenster der Photodiode so weit als möglich zu unterbinden, wurde die äußere Oberfläche des gläsernen Deckplättchens bis auf eine kleine Fläche oberhalb der zu bestrahlenden lichtempfindlichen Zone mit mattem schwarzen Kameralack (Firma Tetenal Photowerk GmbH & Co (Norderstedt); Art.-Nr.: 0912) bestrichen. So lange nicht allzu viel Licht auf die abgedeckte photosensitive Fläche fällt, hat dies keine bedeutenden nachteiligen Folgen. Näherungsweise kann nämlich davon ausgegangen werden, daß immer ein gewisser kleiner und gleichbleibender Prozentsatz des durch das Loch der Lochblende hindurchtretenden Lichts auf die abgedeckte lichtempfindliche Zone gelangt. Somit wird das vom Referenzlichtdetektor abgegebene analoge Signal lediglich etwas herabgesetzt. Seine Aussagekraft bezüglich der relativen Veränderung der Lichtintensität geht nicht verloren.

Eine vereinfachte rechnerische Betrachtung soll dies verdeutlichen. Der durch die beleuchtete dotierte Siliziumschicht (Index 1) zur Zeit  $t$  fließende Strom  $I_1(t)$  setzt sich zusammen aus einem Anteil  $I_{1L}(t)$ , der durch einfallendes Licht bewirkt wird, und aus einem Anteil  $I_{1T}(t)$ , der temperaturbedingt ist:

$$I_1(t) = I_{1L}(t) + I_{1T}(t) \quad \text{Gl. III.23}$$

Für die abgedeckte photosensitive Fläche (Index 2) gilt in analoger Weise:

$$I_2(t) = I_{2L}(t) + I_{2T}(t) \quad \text{Gl. III.24}$$

Die Differenz der Ströme  $\Delta I(t)$  durch die beiden lichtempfindlichen Zonen zur Zeit  $t$  errechnet sich zu:

$$\Delta I(t) = I_1(t) - I_2(t) \quad \text{Gl. III.25}$$

Die beiden photosensitiven Flächen der Zweifach-Diode sind gleichartig und gemeinsam in einen gut wärmeleitenden kleinen Metallstreifen eingearbeitet. Trotz eines gewissen individuellen Verhaltens, das jede dotierte Siliziumschicht besitzt, kann für die temperaturbedingten Ströme durch die lichtempfindlichen Zonen in guter Näherung angenommen werden:

$$I_{1T}(t) = I_{2T}(t) \quad \text{Gl. III.26}$$

Innerhalb des Bereichs, in dem die Photodiode auf einfallendes Licht unterschiedlicher Intensität in linearer Weise reagiert, macht der lichtbedingte Anteil des Stromes durch die abgedeckte dotierte Siliziumschicht einen gewissen kleinen und konstanten Prozentsatz  $\alpha$  des Stromes  $I_{1L}(t)$  aus, der durch das auf die bestrahlte photosensitive Fläche treffende Licht bewirkt wird. Wegen der gleichartigen Beschaffenheit der beiden lichtempfindlichen Zonen läßt sich formulieren:

$$I_{2L}(t) = \alpha \cdot I_{1L}(t) \quad \text{Gl. III.27}$$

Mit den Gleichungen III.23 bis III.27 ergibt sich für die Differenz der Ströme  $\Delta I(t)$  durch die beiden dotierten Siliziumschichten zur Zeit  $t$  innerhalb des linearen Bereichs der Photodiode:

$$\Delta I(t) = (1 - \alpha) \cdot I_{1L}(t) \quad \text{Gl. III.28}$$

Es wird ersichtlich, daß das Differenzstromsignal  $\Delta I(t)$  durch Licht, das auf die abgedeckte photosensitive Fläche reflektiert wird, eine gewisse Verminderung erfährt. Für das Verhältnis zweier solcher Signale zu zwei verschiedenen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$ , bei denen jeweils eine bestimmte Lichtintensität vorherrscht, folgt jedoch unter Anwendung von Gleichung III.28:

$$\frac{\Delta I(t_1)}{\Delta I(t_2)} = \frac{I_{1L}(t_1)}{I_{1L}(t_2)} \quad \text{Gl. III.29}$$

Man erkennt, daß die Relation zweier Differenzstromsignale  $\Delta I(t)$  zu zwei unterschiedlichen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  im linearen Bereich der Photodiode nicht durch den geringen Anteil des auf die abgedeckte photosensitive Fläche reflektierten Lichtes verändert wird.

Im Referenzlichtdetektor werden die Differenzsignale  $\Delta I(t)$  durch einen Operationsverstärker (Instrumentation Amplifier INA103) der Firma Burr-Brown International GmbH (Filderstadt) verstärkt, und es werden für den AD-Wandler (siehe Punkt III.3.6.3.3) entsprechende Spannungssignale (0 V–6 2/3 V) bereitgestellt. Einen Schaltplan zeigt Abbildung VII.58.

Das durch den Strahlteiler aus dem Hauptstrahlengang des optischen Aufbaus ausgeblendete Licht ist bei Verwendung einer 150 W-Xenonlampe ohne eine Abschwächung für die verwendete Photodiode zu intensiv. Werden keine Filter verwendet, so werden beide photosensitive Flächen mit zu hoher Lichtintensität bestrahlt. Die lichtempfindliche Zone, auf die das Referenzlicht fokussiert wird, wird in direkter Weise überbeansprucht. Im Falle der durch die Lochblende des Referenzlichtdetektors abgedeckten dotierten Siliziumschicht sind Reflexionen dafür verantwortlich, daß eine Belastung bis in den Sättigungsbereich hinein vorliegt. Auf eine Verminderung der Lichtintensität kann demnach nicht verzichtet werden. Verwendet wurden hierfür drei der Reflexionsfilter (RF gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.41), die unter Punkt III.3.6.3.1 bereits vorgestellt wurden.

Abbildung VII.51 zeigt, daß die verschiedenen mit Chrom bedampften Quarzgläser im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 650 nm annähernd Neutralfilter sind. Wegen dieser Eigenschaft kann zu jedem Reflexionsfilter ein sinnvoller mittlerer Transmissionswert errechnet werden. In Tabelle III.11 sind die entsprechenden Mittelwerte aufgelistet. Die Transmissionskurven der einzelnen Filter sind einander außerdem so ähnlich, daß näherungsweise davon ausgegangen werden kann, daß sie durch Multiplikation ineinander übergeführt werden können. Deswegen ist es möglich, die mittleren Transmissionswerte der Filter als relatives quantitatives Maß für die Intensität des durch sie hindurchtretenden Lichts anzusehen.

Die Auswahl der Filter, die unter den zur Verfügung stehenden am besten zur Lichtabschwächung geeignet waren, erfolgte folgendermaßen: Zunächst wurde nach Filtern gesucht, die bewirken, daß ein möglichst hohes Spannungssignal vom Referenzlichtdetektor abgegeben wird. Gefunden wurden diesbezüglich die Filter mit den Nummern 1 und 37 (siehe Abb. VII.51). Sie wurden in den ersten Filterhalter (FH gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.41) nach dem Strahlteilerhalter (SH gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.40) in aufeinandergesteckter Weise eingesetzt (siehe Abb. VII.33). Ohne weitere Filter gab der Referenzlichtdetektor mit ihnen eine Spannung von 6262 mV ab. Bei geschlossenem Strahlunterbrecher (SU gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.35) erfolgte hierauf die Bestimmung des Dunkelsignals, welches

17 mV betrug. Im Folgenden wurden, während die Filter der Nummern 1 und 37 ständig in ihrem Filterhalter verblieben, alle übrigen Reflexionsfilter der Reihe nach einzeln in den anderen Filterhalter eingesetzt, und es folgte die Ermittlung des vom Referenzlichtdetektor erzeugten Spannungssignals mit Hilfe des entwickelten Computerprogrammes. Tabelle III.11 zeigt die Spannungswerte, die mit den zum entsprechenden Zeitpunkt gegebenen optischen Justierungen bestimmt wurden. In Abbildung III.43 sind alle ermittelten Detektorsignale gegen die zugehörigen mittleren Filtertransmissionen aufgetragen. Dort erkennt man, daß sich das vom Referenzlichtdetektor abgegebene Spannungssignal bis zu einer mittleren Filtertransmission von etwa 10 % annähernd linear verhält. Danach beginnt ein nichtlinearer Teil. Das Spannungssignal strebt dort danach, sich in exponentieller Weise einem Maximalwert zu nähern. Ab einer mittleren Filtertransmission von etwa 45 % wird ein Sättigungsbereich erreicht. Größer werdende Lichtdurchlässigkeiten bewirken hier kaum mehr Steigerungen des vom Referenzlichtdetektor abgegebenen Spannungssignals. Um Intensitätsschwankungen der Lichtquelle in optimaler Weise erfassen zu können, ist es notwendig, daß die Lichtintensität des aus dem Hauptstrahlengang des optischen Aufbaus abgezweigten Lichts so weit herabgesetzt ist, daß das vom Referenzlichtdetektor abgegebene Signal sich innerhalb des linearen Bereichs der Spannungskurve befindet. Weil Lichtintensitätsveränderungen zu höheren und tieferen Werten hin erfolgen können, ist es am besten, wenn das erzeugte Spannungssignal genau in der Mitte des Linearitätsbereiches liegt. Aus Abbildung III.43 ist zu ersehen, daß der Reflexionsfilter mit der Nummer 21 die gestellten Kriterien am besten erfüllt. Neben den Filtern 1 und 37 wurde er deswegen für die dauerhafte Verwendung in der optischen Apparatur ausgewählt.

Filter-Nr.:	mittlere Transmission [%]	Spannung [mV]
1	0,8	-----
13	1,2	1468
8	1,5	1553
21	5,2	2685
28	7,7	3302
25	8,5	3590
33	14,2	4828
37	28,4	-----
36	30,2	5843
35	30,8	5898
46	46,2	6059
45	47,4	6054
2	48,7	6060

Tabelle III.11: Mittlere Transmissionen der verwendeten Reflexionsfilter und gemessene Spannungssignale des Referenzlichtdetektors  
(Ständige Schwächung des Referenzlichts durch die Filter 1 und 37).

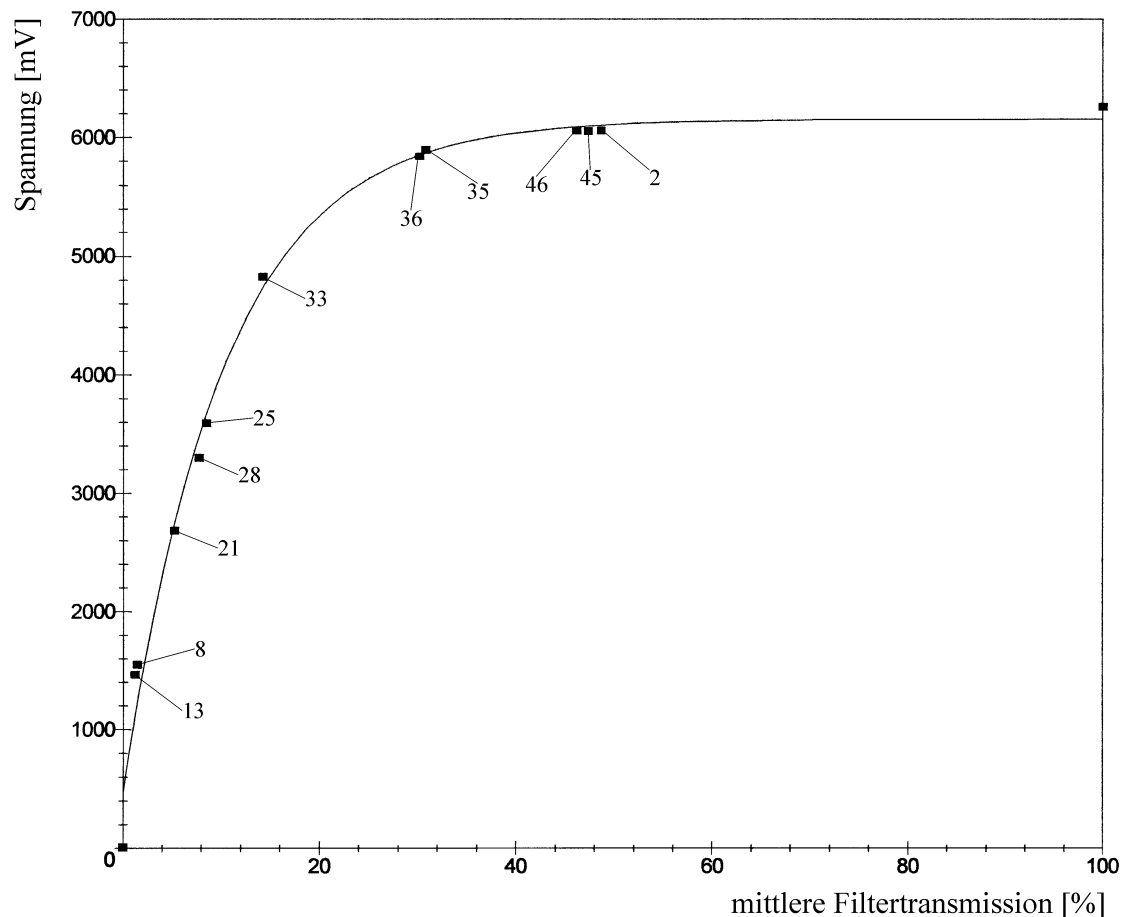


Abbildung III.43: Spannungssignal des Referenzlichtdetektors in Abhängigkeit von der mittleren Transmission des Reflexionsfilters im Strahlengang des Referenzlichts (zusätzlich zu den Filtern 1 und 37).

In den spektroskopischen Aufbau der errichteten Hochdruckanlage sind verschiedene Geräte integriert, die zuvor schon in einer anderen Kinetikapparatur verwendet worden waren. Dazu gehören unter anderem das Lampengehäuse, die Halterungsvorrichtung für die 150 W-Xenonlampe und das Power-Supply zur Stromversorgung der Lichtquelle. Während der Erstellung zweier Diplomarbeiten [477, 478] war bei Benützung dieser Geräte eine mangelnde Konstanz der von der Xenonlampe abgegebenen Lichtintensität aufgefallen. Vornehmlich war ein Driften zu höheren oder tieferen Werten hin zu beobachten [478]. Bei einer Überprüfung der Gerätschaften in der für die Chemiefakultät der Universität Regensburg zuständigen Elektronikwerkstatt konnte kein Defekt gefunden werden. Um die Geräte trotzdem für die Hochdruckanlage verwenden zu können, wurde das beschriebene Lichtintensitätsreferenzsystem geschaffen. Erst zu einem späteren Zeitpunkt konnte in der benützten Lampenhalterung ein schwer aufzufindender Kabeldefekt ausgemacht und beseitigt werden. Fortan traten keine Probleme mehr mit einer Nichtkonstanz der Lichtintensität auf.

Abbildung III.44 zeigt das über einen Zeitraum von 225 min hinweg beobachtete Spannungssignal des Referenzlichtdetektors nach der Reparatur. Durch das entwickelte Computerprogramm wurde hierbei alle 15 s eine Wertabfrage vom vermittelnden AD-Wandler (siehe Punkt III.3.6.3.3) vorgenommen. Der aufgezeichnete Signalverlauf ist in sehr guter Weise konstant. Eine Drift der Spannung zu höheren oder tieferen Werten hin kann nicht beobachtet werden. Daraus lässt sich auf eine stabile Lichtintensität des von der Xenonlampe abgegebenen Lichtes schließen. Die sehr kleinen hochfrequenten Signalschwankungen sind hauptsächlich auf das Flimmern des Lampenlichtes aufgrund des Hüpfens des Lichtbogens zurückzuführen, das trotz der im Lochblendenrohr eingesetzten Blende noch verbleibt. Des

weiteren trägt elektronisches Rauschen mit zum Entstehen bei. Eine Langzeitbeobachtung des Spannungssignals des Referenzlichtdetektors über einen Zeitraum von 15 h mit einem Meßtakt von 1 min ergab einen sehr ähnlichen Verlauf wie in Abbildung III.44 gezeigt. Genauso verhält es sich mit einer Kurzzeitbeobachtung, die über eine Zeitspanne von 7,5 min hinweg mit einem Meßtakt von 0,5 s durchgeführt wurde.

Nach der vorgenommenen Reparatur ist es demnach mit den zur Verfügung stehenden Geräten wieder möglich, die 150 W-Xenonlampe so zu betreiben, daß sie Licht mit konstanter Lichtintensität abgibt. Durch das geschaffene Lichtintensitätsreferenzsystem konnte dies verifiziert werden. Des weiteren bietet es die Möglichkeit, spektroskopische Untersuchungen unvermindert fortzusetzen, falls es aufgrund eines neuerlichen Gerätedefekts oder wegen einer Alterung der verwendeten Lampe wieder zu Problemen mit einer Nichtkonstanz der Lichtintensität kommen sollte.

Daß längerfristige Lichtintensitätsveränderungen mit dem Referenzlichtdetektor tatsächlich beobachtet werden können, zeigt der Signalverlauf, der unmittelbar nach dem Zünden der 150 W-Xenonlampe aufgenommen wurde. Er ist in Abbildung III.45 dargestellt. Man erkennt deutlich, wie die Lampe innerhalb ihrer Einbrennzeit (ca. 10 min) langsam das Maximum ihrer Lichtintensitätsabgabe erreicht.

Aus den verschiedensten Gründen kann es hin und wieder notwendig sein, den Referenzlichtdetektor für längere Zeit aus dem optischen Aufbau herauszunehmen. Um die stirnseitig in dieses Gerät eingebaute Photodiode in optimaler Weise vor einer Dauerbestrahlung mit Licht und vor anderen eventuell schädlichen Einflüssen schützen zu können, wurde eine Lichtschutzabdeckung (siehe Abb. VII.42) angefertigt, die vorne an den Referenzlichtdetektor angebracht werden kann.

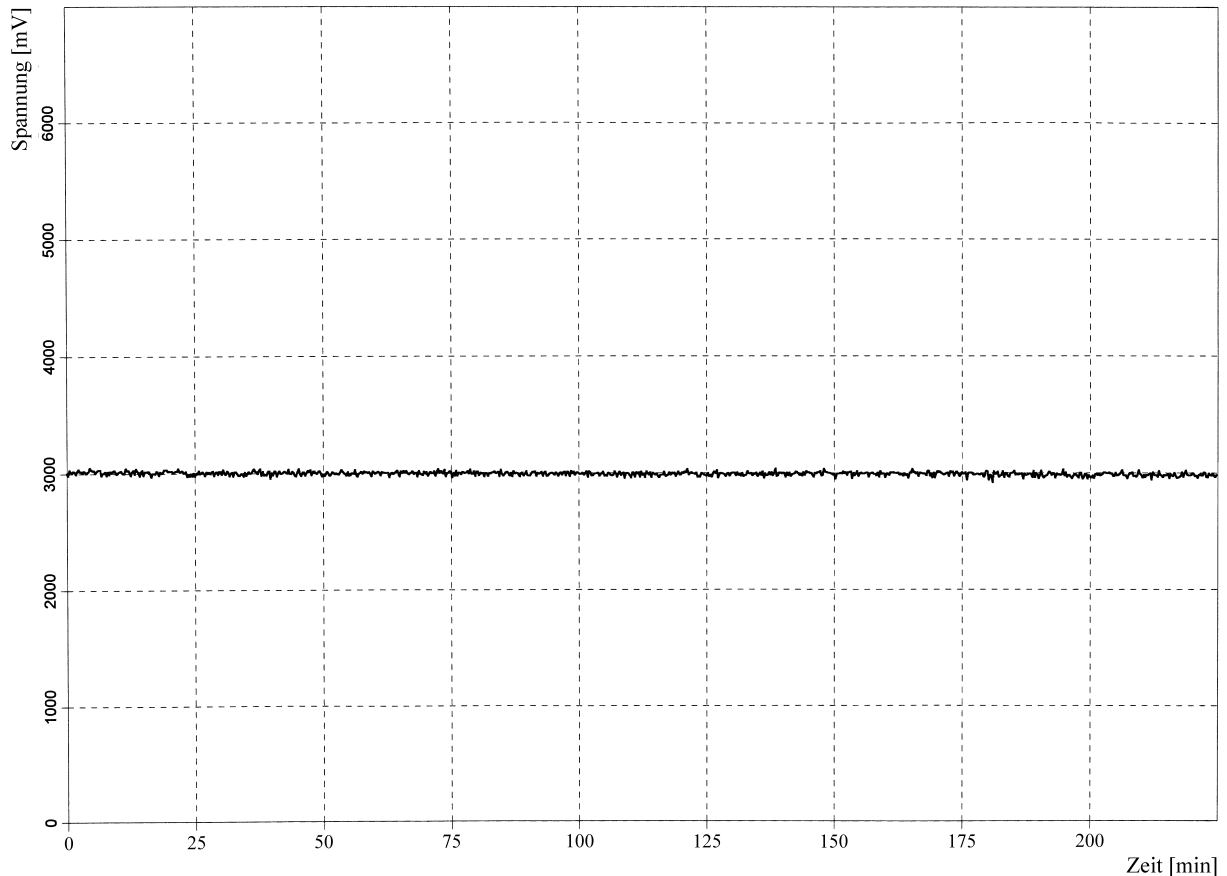


Abbildung III.44: Beobachtung des Referenzlichtdetektorsignals (150 W-Xenonlampe).



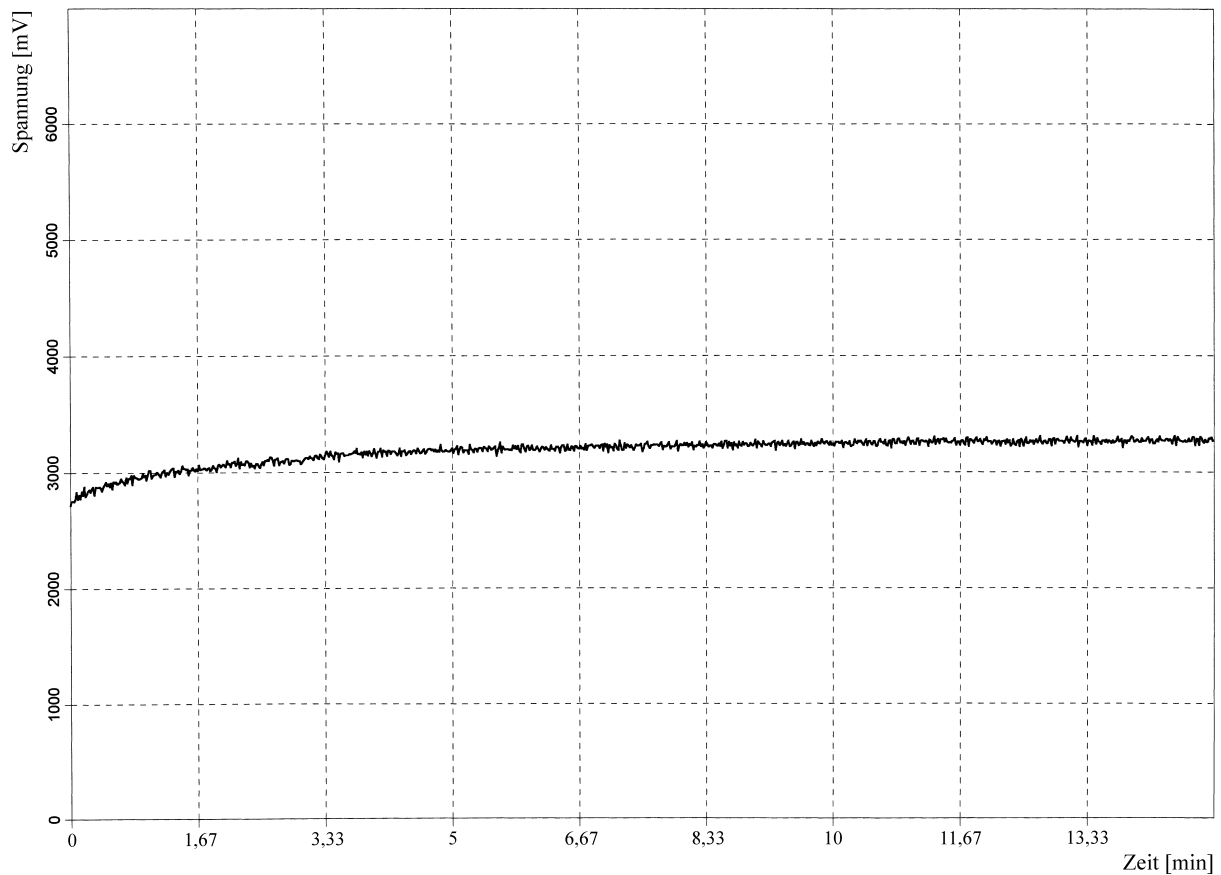


Abbildung III.45: Referenzlichtdetektorsignal nach dem Zünden der 150 W-Xenonlampe.

### III.3.6.3.3 AD-Wandler

Das Spannungssignal des Referenzlichtdetektors wird in der errichteten Apparatur mit Hilfe eines AD-Wandlers in den Computer eingelesen, der in der für die Chemiefakultät zuständigen Elektronikwerkstatt der Universität Regensburg gebaut wurde. Eine Vorderansicht des angefertigten 14 Bit-AD-Wandlers zeigt Abbildung III.46.

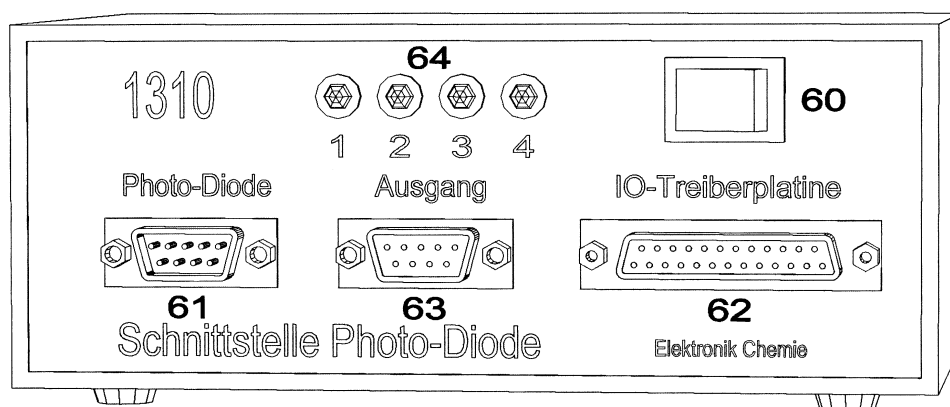


Abbildung III.46: AD-Wandler  
(60: Ein/Aus-Schalter, 61-63: Steckanschlüsse, 64: Leuchtdioden).

In die Frontplatte des Gerätes sind ein Ein/Aus-Kippschalter (60 in Abb. III.46), drei Steckanschlüsse (61, 62 und 63 in Abb. III.46) und vier Leuchtdioden (64 in Abb. III.46) integriert. Ein 9poliger Stecker (61 in Abb. III.46) dient dazu, das vom Referenzlichtdetektor abgegebene analoge Spannungssignal ( $0\text{ V} - 6\frac{2}{3}\text{ V}$ ) aufzunehmen. Dieses wird vom AD-Wandler mit einem Faktor von 0,9 verstärkt und anschließend um  $3\text{ V}$  vermindert. Auf diese Art und Weise wird es an den vom Gerät verarbeitbaren Spannungsbereich von  $-3\text{ V}$  bis  $+3\text{ V}$  angeglichen. Die vom AD-Wandler digitalisierten Lichtintensitätsreferenzwerte werden über eine 25polige Steckbuchse (62 in Abb. III.46) an den Computer weitergegeben. Die Datenübertragung erfolgt über ein Breitbandkabel, das an die im Rechner eingebaute I/O-Treiberplatine angeschlossen ist. Letztere gehört zur Ausstattung des zur Detektion des spektroskopischen Hauptsignals verwendeten Dioden-Array-Spektrophotometers (siehe Punkt III.3.6.2.4). Die zum Rechner übertragenen Daten werden vom entwickelten Computerprogramm rechnerisch so umgewandelt, daß sie in direkter Weise wieder den Wert der vom Referenzlichtdetektor abgegebenen Spannung repräsentieren.

Über eine 9polige Steckbuchse (63 in Abb. III.46) in der Mitte der Frontplatte ist es des weiteren möglich, Steuersignale des Computers an ein weiteres externes Gerät auszugeben. Der ursprüngliche Beweggrund, den AD-Wandler mit dieser Funktion auszustatten, war der, daß er auch zur Verwendung in einer bestimmten anderen Kinetikapparatur [477, 478] geeignet sein sollte. Bei dieser ist es notwendig, das Ausrasten einer gespannten Injektionsvorrichtung durch Aktivieren eines Elektromagneten vom Computer aus auslösen zu können. In der errichteten Hochdruckapparatur könnte der momentan nicht verwendete Steuer Ausgang zum Beispiel dazu benützt werden, um die zu Injektionszwecken dienende Kolbenpumpe M305 (siehe Punkt III.3.1.6.1) per Kontaktschluß fernzubetätigen. Zur Realisierung dieser Option müßte noch der Dienst der zuständigen Elektronikwerkstatt an der Universität Regensburg in Anspruch genommen werden. An der zusätzlichen Kommunikationsschnittstelle (63 in Abb. III.46) des AD-Wandlers können vier verschiedene Ports vom Rechner angesprochen werden. Oberhalb des entsprechenden Anschlusses sind vier Leuchtdioden (64 in Abb. III.46) in die Frontplatte eingebracht, die mit Nummern versehen sind. Wenn ein Port in den aktiven Zustand versetzt ist, dann brennt die Leuchtdiode, die ihm zugeordnet ist. Das entwickelte Computerprogramm ist in seiner aktuellen Version so programmiert, daß es alle vier Dioden immer dann zum Leuchten bringt, wenn gerade Daten vom AD-Wandler abgefragt werden.

### III.3.7 Computeranlage

Zur Steuerung vieler Funktionen der errichteten Apparatur sowie zur Aufnahme und Auswertung von Meßdaten steht ein Personal Computer (Hewlett Packard Vectra VL) mit einem 166 MHz-Pentium-Prozessor und 32 MB Arbeitsspeicher zur Verfügung. Das installierte Betriebssystem ist Microsoft Windows 95 (Version: 4.00.950 B). Als Bildschirm dient ein 17"-Monitor (Eizo Flexscan F56) mit einer Auflösung von  $1024 \times 768$  Bildpunkten. Zur Erstellung von Ausdrucken ist ein Tintenstrahl-Farbdrucker (Hewlett Packard Deskjet 850 C) am Computer angeschlossen.

### III.3.8 Computerprogramm

Mit Hilfe der objektorientierten Programmiersprache Borland Delphi Professional Version 3.0 (Build 5.53) wurde ein Computerprogramm entwickelt, das die Steuerung zahlreicher Funktionen der aufgebauten Apparatur ermöglicht und durch das Meßdaten aufgenommen und

ausgewertet werden können. Es trägt den Namen „CO2Spec“. Das erstellte Computerprogramm wird im Folgenden gemäß seiner letzten Version vorgestellt, die an Apparaturaufbau 1 und 2 (siehe Punkt III.1) angepaßt ist. Neben Bedienungshinweisen werden auch ausgesuchte Programmabläufe und Quelltextstellen dargeboten.

### III.3.8.1 Darstellung und Bedienungsanleitung

Die Benutzeroberfläche des Computerprogrammes ist in einer bildschirmfüllenden Ansicht einer Kartei (PageControl-Komponente) mit neun auswählbaren Registerseiten (TabSheet-Komponenten) ausgestaltet. Jeder der einzelnen Seiten, die mit entsprechenden Funktionselementen ausgestattet sind, kommt eine eigene Bedeutung zu. Sie werden im Folgenden ausführlich vorgestellt.

#### III.3.8.1.1 Grundlegende Funktionen

Besonders wichtige Aufgaben des Computerprogrammes sind es, dem Programmanwender eine Steuerung der verschiedenen Apparaturfunktionen und eine Regelung von Temperatur und Druck zu ermöglichen. Von Interesse ist es auch, daß Kurvenverläufe zu aktuellen Temperatur- und Druckdaten in Diagrammen graphisch dargestellt und ständig auf den momentanen Stand gebracht werden. Des weiteren ist es aus Sicherheitsgründen geboten, Temperaturen und Drücke stets dahingehend zu überwachen, daß keine Gefahrengrenzen überschritten werden. Die erste Registerseite der Benutzeroberfläche und die zugehörige Programmierung stehen für diese grundlegenden Funktionen zur Verfügung.

##### III.3.8.1.1.1 Steuern und Regeln

Gleich nach dem Start des Computerprogrammes erscheint die Benutzeroberfläche in der Ansicht der ersten Registerseite mit der Bezeichnung „Kontrolle“ (siehe die Abbn. III.47 und III.48). Sind der Schalt- und Anzeigenschrank, der Luftthermostat und der Mikrocontroller eingeschaltet, dann werden zwei Diagramme (PaintBox-Komponenten) angezeigt. Das linke dient zur Darstellung der Verläufe der aktuellen Temperaturen des Luftthermostaten und des Autoklaven. Im rechten werden Kurven für die gegenwärtigen Drücke des Vor- und Autoklavendruckbereiches gezeichnet. Die Farbe der eingetragenen Kurvensegmente in den Diagrammen richtet sich jeweils nach dem aktuellen Zustand der Apparatur. Wird weder geheizt noch gekühlt, so wird die Kurve für die Luftthermostatentemperatur weiß weitergezeichnet. Ist die Kühlung oder Heizung gerade aktiv, dann wird die Farbe Blau bzw. Rot gewählt. Bezüglich der Autoklaventemperatur werden in gleicher Reihenfolge der verschiedenen möglichen Zustände die Farben Grau, Aquamarin und Orange benützt. Im Druckdiagramm wird die Kurve für den Vordruck weiß weitergezeichnet, wenn die Kolbenmembrandosierpumpe nicht läuft. In grüner Farbe wird sie fortgeführt, wenn gerade gepumpt wird. Bezüglich der Kurve für den Autoklavendruck werden bei Einhaltung der soeben aufgeführten Reihenfolge der Pumpenzustände die Farben Grau und Gelb verwendet.

Oberhalb der beiden Diagramme befindet sich jeweils ein Anzeigefeld, welches die Werte der zuletzt eingetragenen Daten und ihren Differenzbetrag wiedergibt. Auch werden dort das für das Zeichnen eingestellte Zeitinkrement, die Nummer der zuletzt vorgenommenen Werteeintragung und die bis zur letzten Kurvenaktualisierung verstrichene Zeit seit Beginn der Datenaufnahme dargestellt.

Klickt man mit der rechten Maustaste auf eines der beiden Diagramme, so erscheint ein Pop-upMenu, durch welches dem Benutzer verschiedene Programmfunktionen zugänglich gemacht werden (siehe Abb. III.48).

Der oberste Menüpunkt mit der Aufschrift „Timer“ ist von ganz besonders großer Bedeutung. Er stellt untergeordnete MenüItems zur Verfügung, über die durch Anklicken der Haupttimer an- und abgestellt werden kann. Ein Punkt zeigt den aktuellen Zustand an. Der Haupttimer ist für die Anforderung der aktuellen Temperatur- und Druckdaten im Sekunden-takt vom Mikrocontroller durch Kommunikation über eine serielle Schnittstelle (COM2) des Computers zuständig.

Durch den folgenden Menüpunkt „Neustart“ wird es ermöglicht, bestehende Kurven in den Diagrammen zu löschen und die Aufnahme von Daten und das Zeichnen neu zu beginnen. Das Erteilen des entsprechenden Befehls kann durch Klicken bei an- oder abgestelltem Haupttimer erfolgen.

Über den nächsten Menüpunkt mit der Aufschrift „Zeitinkrement“ werden zahlreiche untergeordnete MenüItems zugänglich, welche das Einstellen eines anderen Zeitinkrements zwischen zwei Werteeinträgen in den Graphiken möglich machen. Der Voreinstellung nach werden die Diagramme und Anzeigefelder alle fünf Sekunden aktualisiert. Das momentan eingestellte Zeitinkrement wird durch einen Punkt gekennzeichnet. Die untergeordneten MenüItems bieten Zeitschritte von einer bis sechzig Sekunden an. Die Anzahl der in den Diagrammen dargestellten Datensätze muß auf ein vernünftiges Maß beschränkt sein, damit beim Abspeichern der Daten nicht Dateien entstehen, die übermäßig viel Speicherplatz auf der Festplatte in Anspruch nehmen, und damit das Neuzeichnen der Diagramme bei Auftreten von OnPaint-Ereignissen schnell erfolgen kann. Innerhalb der Diagramme ist die Zahl der Wertesätze, die eingezeichnet werden können, daher auf 2048 limitiert. Zeitinkremente für die Aktualisierung der Kurvenverläufe, die aufgrund der Skalierung der Zeitachsen der Diagramme zu einer größeren Menge an Datensätzen führen würden, können im PopupMenu nicht ausgewählt werden. Sie werden schon beim Öffnen des PopupMenus automatisch deaktiviert.

Unter dem Menüpunkt mit der Aufschrift „Zeitachsen“ stehen untergeordnete MenüItems zur Verfügung, welche es ermöglichen, für die Zeitachsen beider Diagramme die Anzahl der Unterteilungen und die zugehörige Schrittweite festzulegen. Es werden Untermenüpunkte angeboten, die es ermöglichen, eine Anzahl von Teilungen von zwei bis zwanzig auszuwählen. Die Schrittweite kann mit Werten von einer bis zu sechzig Minuten festgelegt werden. Nach der Voreinstellung haben die Abszissen der Diagramme 15 Teilungen mit einer Schrittweite von je zehn Minuten. Die momentan eingestellten Werte werden beim Öffnen der entsprechenden Untermenüpunkte durch einen Punkt gekennzeichnet. Einstellungen, die aufgrund des aktuell geltenden Zeitinkrements zu einer zu großen Anzahl an Datensätzen innerhalb der Diagramme führen würden, können nicht ausgewählt werden. Die betreffenden untergeordneten MenüItems werden bereits beim Aufrufen des PopupMenus deaktiviert. Werden das Zeitinkrement für die Datenaktualisierung und die Zeitachsenskalierung in entsprechender Weise aufeinander abgestimmt, so kann eine vollständige Bezeichnung der beiden Diagramme minimal zwei Minuten und maximal zwanzig Stunden dauern.

Die Menüpunkte „Temperaturachse“ bzw. „Druckachse“ dienen dazu, unterschiedliche Skalierungen für die Ordinaten der beiden Diagramme unabhängig voneinander zu ermöglichen. Durch untergeordnete MenüItems können der Beginn der Temperatur- bzw. der Druckachse nach oben oder nach unten verschoben werden. Ebenso sind verschiedene Schrittweiten und Anzahlen von Teilungen für die beiden Ordinaten wählbar. Auswahlmöglichkeiten zur Skalierung der Temperatur- oder Druckachse, die zu einer unvollständigen Darstellung der bestehenden Kurvenverläufe führen würden, werden beim Aufrufen des PopupMenus automatisch deaktiviert.

Ein weiterer Menüpunkt mit der Aufschrift „Ansicht“ macht den Zugriff auf drei untergeordnete Menüitems möglich, durch die das Erscheinungsbild der beiden Diagramme unabhängig voneinander beeinflusst werden kann. Durch Klicken auf den Untermenüpunkt „Legende“ kann festgelegt werden, ob unter dem jeweiligen Koordinatensystem eine Legende angezeigt werden soll, welche die verschiedenen Farben in den dargestellten Kurvenverläufen erklärt, oder ob es bevorzugt wird, daß der dafür notwendige Platz für eine großzügigere Darstellung des Diagramms genützt wird. Zwei weitere Untermenüpunkte ermöglichen es, darüber zu bestimmen, ob die waagrechten und/oder senkrechten gestrichelten Gitternetzlinien innerhalb der Koordinatensysteme angezeigt werden sollen. Die aktuell getroffenen Einstellungen werden jeweils durch das Vorhandensein oder Fehlen eines Häkchens angezeigt.

Der nächste Menüpunkt „Modus“ erlaubt es festzulegen, ob bei Erreichen der rechten Begrenzungen der Diagramme der Haupttimer und alle aktiven Regelungen deaktiviert werden sollen (Untermenüpunkt „einmaliger Durchlauf“) oder ob die bestehenden Kurven jeweils zu löschen und die Diagramme von vorne zu beginnen sind (Untermenüpunkt „stetiger Durchlauf“).

Die beiden verbleibenden Menüpunkte „Speichern“ und „Drucken“ stehen nur dann zur Verfügung, wenn der Haupttimer abgestellt ist und die Kurven somit keinen Aktualisierungen mehr unterliegen. Durch Klicken auf das Menüitem mit der Aufschrift „Speichern“ wird dann ein Speicherdialog geöffnet. Wenn beim Abspeichern der Daten von Temperatur- und Druckverläufen Dateinamen gewählt werden, welche die Dateinamenserweiterungen \*.tvf bzw. \*.dvf besitzen, dann ist ein Einladen der Kurven in Diagramme des hier beschriebenen Computerprogrammes auf der Registerseite „Regeldaten“ (siehe Punkt III.3.8.1.2.5) möglich. Soll eine Verarbeitung oder eine Darstellung der Daten, die als ASCII-Zeichen auf die Festplatte geschrieben werden, durch ein anderes Programm erfolgen, dann ist es empfehlenswert, die Extension \*.txt im Dateinamen zu verwenden, welche der Voreinstellung nach in der ComboBox zur Filterauswahl im Speicherdialog angeboten wird. Wird auf den aktivierten Menüpunkt mit der Aufschrift „Drucken“ geklickt, so erfolgt zunächst eine Nachfrage, ob wirklich mit den bestehenden Skalierungen gedruckt werden soll. Bei Verneinen wird die Aktion abgebrochen, und man kann die noch gewünschten Veränderungen vornehmen. Andernfalls erfolgt die Erstellung eines Ausdrucks des betreffenden Diagramms auf dem an den Computer direkt angeschlossenen Tintenstrahldrucker. Diese Funktion ist ganz besonders praktisch, da eine zeitraubende Erstellung einer Graphik aus auf der Festplatte abgespeicherten Daten durch eine andere Software eingespart wird.

Unterhalb des Temperaturdiagramms befindet sich ein Gruppenfeld (GroupBox-Komponente) mit der Beschriftung „Temperierung“, in dem verschiedene Funktionselemente zur Temperaturbeeinflussung enthalten sind. In einer dort eingebetteten untergeordneten GroupBox, welche den Schriftzug „Modus“ trägt, befinden sich zwei RadioButtons, anhand derer eine Wahl darüber getroffen werden kann, ob die Temperatur im Luftthermostaten gesteuert oder geregelt werden soll.

Wenn der Kontrollmodus „Steuern“ ausgewählt ist (siehe Abb. III.48), dann wird eine Tafel (Panel-Komponente) mit zwei BitButtons angezeigt, von denen der obere dazu dient, die Kühlung an- oder abzustellen, und der untere zum Ein- oder Ausschalten der Heizung. Je nachdem, ob gerade ein aktiver oder passiver Zustand vorliegt, werden auf den Knöpfen kleine Bilder (Glyphs) von brennenden oder erloschenen Leuchtdioden angezeigt. Bei aktivem Haupttimer werden diese Zustandsanzeigen ständig überprüft und berichtigt, wenn dies erforderlich ist. Es ist nicht möglich, daß sich Kühlung und Heizung gleichzeitig im aktiven Zustand befinden. Durch eine entsprechende Programmierung kann die Heizung erst dann eingeschaltet werden, wenn die Kühlung deaktiviert ist und umgekehrt. Damit die Heizung nicht durch einen versehentlichen Mausklick angestellt werden kann, wird nach dem Drücken des entsprechenden Knopfes durch einen Dialog nachgefragt, ob wirklich geheizt werden soll. So

wird verhindert, daß durch ein ungewolltes Heizen eine gefährliche Situation durch Drucksteigerung im Vordruckbereich entsteht oder daß temperaturbedingte Schäden an Geräten hervorgerufen werden. Da das Heizen lautlos erfolgt, könnte eine versehentlich aktivierte Heizung unter Umständen längere Zeit unbemerkt bleiben.

Wird durch Anklicken des entsprechenden RadioButtons der Kontrollmodus „Regeln“ angewählt (siehe Abb. III.47), so werden Heizung und Kühlung automatisch abgeschaltet, wenn eine Aktivität vorliegen sollte. Die zuletzt beschriebene Tafel mit ihren beiden BitButtons wird anschließend verborgen, und es tritt ein anderes Panel in den Vordergrund. Dieses trägt die Schriftzüge „Solltemperatur:“ und „°C“ und dazwischen ein Eingabefeld (Edit-Komponente), in das der entsprechende gewünschte Wert eingegeben werden kann. Durch Klicken auf einen außerdem vorhandenen BitButton kann eine automatische Temperaturregelung durch das Computerprogramm eingeleitet werden, wenn die ins Eingabefeld eingetragene Solltemperatur nicht unerlaubt hoch ist. Auf dem Knopf wird ein kleines Bild von einer brennenden oder erloschenen Leuchtdiode angezeigt, je nachdem ob die Temperaturregelung gestartet ist oder nicht. Das Computerprogramm ist so programmiert, daß ein Wechsel zurück zum Kontrollmodus „Steuern“ nur dann möglich ist, wenn die automatische Regelung deaktiviert ist. Das Abschalten wird durch einen erneuten Mausklick auf den BitButton vorgenommen, durch den das Regeln der Temperatur gestartet wurde. Auf die Funktionsweise der automatischen Temperaturregelung wird unter Punkt III.3.8.1.1.3 eingegangen.

Auf der rechten Seite des Bildschirms ist unterhalb des Druckdiagramms eine weiteres Gruppenfeld positioniert. Es trägt die Beschriftung „Druckkontrolle“ und enthält Funktionselemente zur Beeinflussung des Drucks im Vor- und Autoklavendruckbereich. Auch dieses Gruppenfeld enthält eine kleinere GroupBox mit dem Titel „Modus“ und zwei RadioButtons, durch welche eine Wahl darüber getroffen werden kann, ob die Druckverhältnisse gesteuert oder geregelt werden sollen.

Ist der Kontrollmodus „Steuern“ ausgewählt (siehe Abb. III.48), dann wird ein Panel mit zwei BitButtons angezeigt. Der obere davon dient dazu, die Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) an- oder abzuschalten, der untere ermöglicht es, das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) zu öffnen oder zu schließen. Abhängig davon, ob die Pumpe gerade aktiv ist oder nicht und ob das Ventil geschlossen oder geöffnet ist, werden auf den BitButtons kleine Bilder von Leuchtdioden angezeigt, die brennen oder erloschen sind. Ist der Haupttimer aktiv, dann werden diese Anzeigen ständig überprüft und berichtigt, wenn dies notwendig ist. Es ist möglich, daß die Pumpe aktiv und gleichzeitig das pneumatisch betätigte Absperrventil geöffnet ist. Die abgeschaltete Kolbenmembrandosierpumpe wird ohne eine Nachfrage durch einen Dialog sofort aktiviert, wenn ein Mausklick auf den entsprechenden BitButton erfolgt. Es wird davon ausgegangen, daß ein versehentliches Anschalten der Pumpe vom Experimentator sofort wegen des auftretenden Pumpengeräusches bemerkt wird.

Bei Auswahl des Kontrollmodus „Regeln“ durch Anklicken des betreffenden RadioButtons wird die Kolbenmembrandosierpumpe automatisch deaktiviert und das pneumatisch betätigte Absperrventil geschlossen, wenn die entsprechenden Zustände nicht schon vorliegen sollten. Anschließend wird die zuletzt beschriebene Tafel verborgen, und es wird ein anderes Panel gezeigt. Es trägt die Schriftzüge „Zellsolldruck:“ und „bar“ und dazwischen ein Eingabefeld, in welches der entsprechende gewünschte Solldruck im Autoklaven eingegeben werden kann (siehe Abb. III.47). Ein Mausklick auf einen zusätzlich angezeigten BitButton ermöglicht das Starten einer automatischen Druckregelung durch das Computerprogramm. Nur wenn kein unerlaubt hoher Autoklavensolldruck ins Eingabefeld eingetragen wurde und wenn in einem Dialog bestätigt wird, daß das Absperrventil der Gasflasche geöffnet ist, wird die Druckregelung im Anschluß an die Betätigung dieses Knopfes aktiviert. Anderenfalls wird die Aktion abgebrochen. Durch ein kleines Bild auf dem BitButton, das eine brennende oder erloschene Leuchtdiode darstellt, wird angezeigt, ob die Druckregelung aktiv ist oder nicht.

Ein Wechsel zurück zum Kontrollmodus „Steuern“ wird durch das Computerprogramm nur dann zugelassen, wenn die Regelung abgestellt ist. Das Deaktivieren wird durch einen erneuten Mausklick auf den BitButton vorgenommen, durch den das Regeln des Drucks eingeleitet wurde.

Klickt man mit der rechten Maustaste auf das Gruppenfeld mit dem Titel „Druckkontrolle“, so erscheint ein kleines PopupMenu mit zwei Menüpunkten, durch welche es ermöglicht ist, voreingestellte Druckregelparameter zur Laufzeit des Computerprogrammes zu modifizieren. Das obere Menüitem mit der Aufschrift „Überdruck vor Zelle“ bietet Zugang zu mehreren Untermenüpunkten, welche die Auswahl eines anderen Wertes für den Überdruck im Vordruckbereich gegenüber dem Solldruck im Autoklaven ermöglichen. Die aktuelle Einstellung wird durch einen Punkt gekennzeichnet. Das untere Menüitem trägt die Beschriftung „Druckunterschreitung in Zelle“. Es stellt mehrere Untermenüpunkte zur Verfügung, welche die Auswahl eines anderen Wertes für die zu tolerierende Druckunterschreitung des Drucks im Autoklaven gegenüber dem Solldruck ermöglichen. Auch hier wird die momentan gültige Einstellung durch einen Punkt gekennzeichnet. Auf die genaue Funktionsweise der automatischen Druckregelung und auf die Bedeutung der Druckregelparameter wird unter Punkt III.3.8.1.1.4 eingegangen.

Aus Sicherheitsgründen und um die Apparatur vor Schäden zu bewahren, wird bei aktivem Haupttimer durch das Computerprogramm im Takt von einer Sekunde eine Sicherheitsüberwachung durchgeführt (siehe Punkt III.3.8.1.1.5). Wird durch diese die Überschreitung eines festgesetzten Maximalwerts für Temperatur oder Druck erkannt, so werden Notmaßnahmen eingeleitet. Dabei wird bei abgeschalteter Kolbenmembrandosierpumpe und geschlossenem pneumatisch betriebenen Absperrventil gekühlt. Weiteren Steigerungen von Temperatur und Druck wird dadurch entgegengewirkt. Dem Programmanwender ist es ermöglicht, eingeleitete Notmaßnahmen auszusetzen, um dadurch eigenverantwortlich wieder die volle Kontrolle über alle Programmfunktionen zu erhalten.

Am unteren Rand der Benutzeroberfläche ist eine StatusBar angebracht, die über drei Untergliederungen verfügt. In der großen linken Sektion werden abhängig von den aktuellen Programmeinstellungen verschiedene Bedienungshinweise oder Zustandsanzeigen ausgegeben. Zum Beispiel wird dort bei angestelltem Haupttimer angezeigt, ob die Sicherheitsüberwachung aktiv ist oder durch den Benutzer ausgesetzt wurde. In einer kleinen Sektion der StatusBar auf der rechten Bildschirmseite wird das aktuelle Datum angezeigt. Das mittlere Feld enthält eine Zeitanzeige, die auf Veranlassung einer eigenen Timer-Komponente (Zeitanzeigetimer des Hauptformulars) jede Sekunde auf den neuesten Stand gebracht wird.

Zwischen den beiden Gruppenfeldern für die Kontrolle über Druck und Temperatur befindet sich noch eine weitere GroupBox. Sie trägt die Beschriftung „Funktionensteuerung“ und enthält Elemente, die es ermöglichen, die verschiedenen Aktivitäten des elektrisch betätigten Injektionsventils (EI gemäß Tab. III.1) auszulösen und die Drehzahl des druckfest gekapselten Rührers (R1 gemäß Tab. III.1) im Autoklavendeckel zu verändern. Anhand zweier RadioButtons innerhalb einer kleineren eingefügten GroupBox kann ausgewählt werden, ob das Injektionsventil oder der Rührer angesprochen werden sollen. Von der Aktivität des Haupttimers ist es abhängig, ob beiden Geräten Befehle erteilt werden können. Das Injektionsventil kann immer betrieben werden, da die Kommunikation des Computers mit diesem Gerät separat über eine andere serielle Schnittstelle (COM1) erfolgt. Um die Geschwindigkeit des Rührers herauf- oder herabzusetzen, ist es notwendig, Befehle an den Mikrocontroller zu senden. Da dabei auch die Übertragung einer großen Anzahl von Kommandozeichen möglich sein muß, ist ein gleichzeitiges Anfordern und Einholen von aktuellen Druck- und Temperaturdaten nicht mehr ausführbar. Das Steuern des druckfest gekapselten Magnetrührers im Autokla-

vendeckel kann deswegen vom Computerprogramm aus nur dann erfolgen, wenn der Haupttimer deaktiviert ist.

Damit dem Injektionsventil Kommandos erteilt werden können, muß sich nur der entsprechende RadioButton im markierten Zustand befinden. In einer weiteren GroupBox innerhalb des Gruppenfeldes mit dem Titel „Funktionensteuerung“ werden dann vier BitButtons zum Versenden von Befehlen angezeigt (siehe Abb. III.47). Den beiden linken Knöpfen sind die wichtigsten Funktionen zugeteilt. Ein Mausklick auf den BitButton mit dem Bild der Ziffer Eins bewirkt, daß das Injektionsventil dazu veranlaßt wird, die Beladestellung anzunehmen. Die angeschlossene HPLC-Pumpe kann bei diesem Stellungszustand nur im Leerlauf durch das Ventil pumpen. Auf die Injektionsstellung wird es gebracht, wenn man den BitButton betätigt, der die Ziffer Zwei trägt. Bei dieser Ventilstellung kann die HPLC-Pumpe Spülmedium durch eine angeschlossene Probenschleife hindurch fördern und so eine Injektion bewirken. Klickt man auf den Knopf mit der Aufschrift „Grundstellung“, so fährt das Injektionsventil mit verminderter Geschwindigkeit die Beladestellung an. Sinnvoll ist die Ausführung dieser Aktion vor allem dann, wenn zuvor beim Betätigen des Ventils eine Störung aufgetreten ist. In der Regel wird diese Funktion nur sehr selten gebraucht. Ein weiterer Knopf, der die Aufschrift „Testlauf“ trägt, dient dazu, das Injektionsventil zu veranlassen, einen Testlauf auszuführen. Hierbei werden nacheinander die beiden möglichen Ventilstellungen angefahren, um die Funktionstüchtigkeit des Gerätes zu überprüfen. Gewöhnlich wird auch diese Funktion nur selten benötigt.

Ist der Haupttimer deaktiviert, dann ist es möglich, das Bedienfeld für den Rührer durch Klicken auf den entsprechenden RadioButton anzeigen zu lassen. Anderenfalls wird eine Meldung ausgegeben, daß dieser zum Steuern des Rührers vom Computer aus noch in den passiven Zustand versetzt werden muß. Wird das Bedienfeld geöffnet, dann erscheint gemeinsam damit eine Warnmeldung, die daran erinnert, daß bei Betreiben des Rührers das Aufdrehen des betreffenden Kühlwasserhahnes nicht vergessen werden darf. Dieser Hinweis ist von Bedeutung, da die Magnete des teuren MagneDrive® II-Rührers durch höhere Temperaturen irreparabel thermisch beschädigt werden können (siehe Punkt III.3.1.1.1.3.2). Das Bedienfeld zum computergesteuerten Betreiben des Rührers besteht aus einer GroupBox, welche zwischen den Schriftzügen „Drehzahl:“ und „U/min“ ein ReadOnly-Editierfeld enthält und außerdem über drei SpinButtons verfügt (siehe Abb. III.48). Letztere tragen Bilder von kleinen, größeren und doppelten Pfeilspitzen, die nach oben und unten gerichtet sind. Je nach Größe des angeklickten Symbols werden einzelne (1x), mehrere (5x) oder viele (15x) Befehlszeichen zur Erhöhung oder Herabsetzung der Drehzahl des MagneDrive® II-Rührers an den Mikrocontroller versandt. Wenn der Haupttimer deaktiviert, die GroupBox für die Bedienung des Rührers geöffnet und die Registerseite „Kontrolle“ aktiv ist, dann werden auf Veranlassung des Zeitanzeigetimers im Takt von einer Sekunde Drehzahldaten vom Mikrocontroller angefordert. Die daraufhin empfangenen Werte werden anschließend zur Aktualisierung des Editierfeldes zur Drehzahlanzeige benützt. Ein automatisches Einstellen einer bestimmten Rührergeschwindigkeit nach Vorgabe eines entsprechenden Sollwertes ist durch das Computerprogramm nicht realisiert, da diese Funktion nicht benötigt wird.



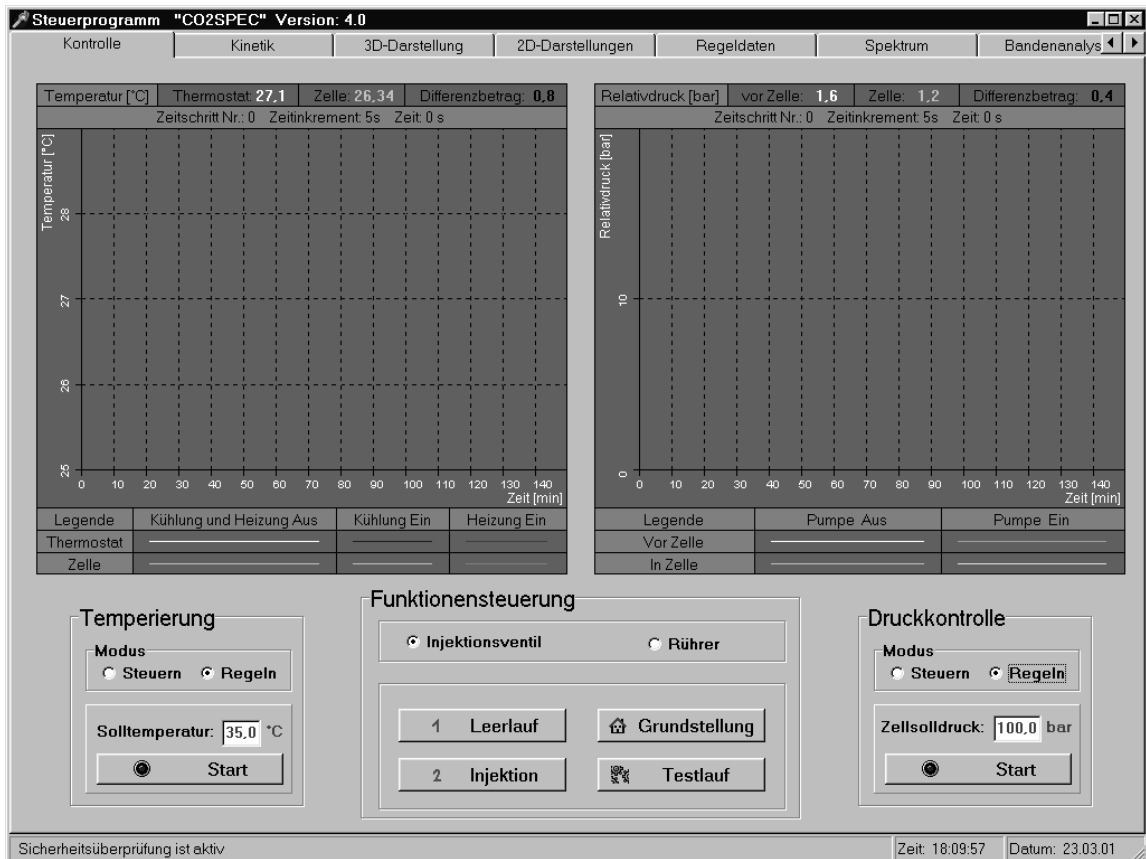


Abbildung III.47: Registerseite „Kontrolle“ – Kontrollmodi: Regeln und Injektionsventil.

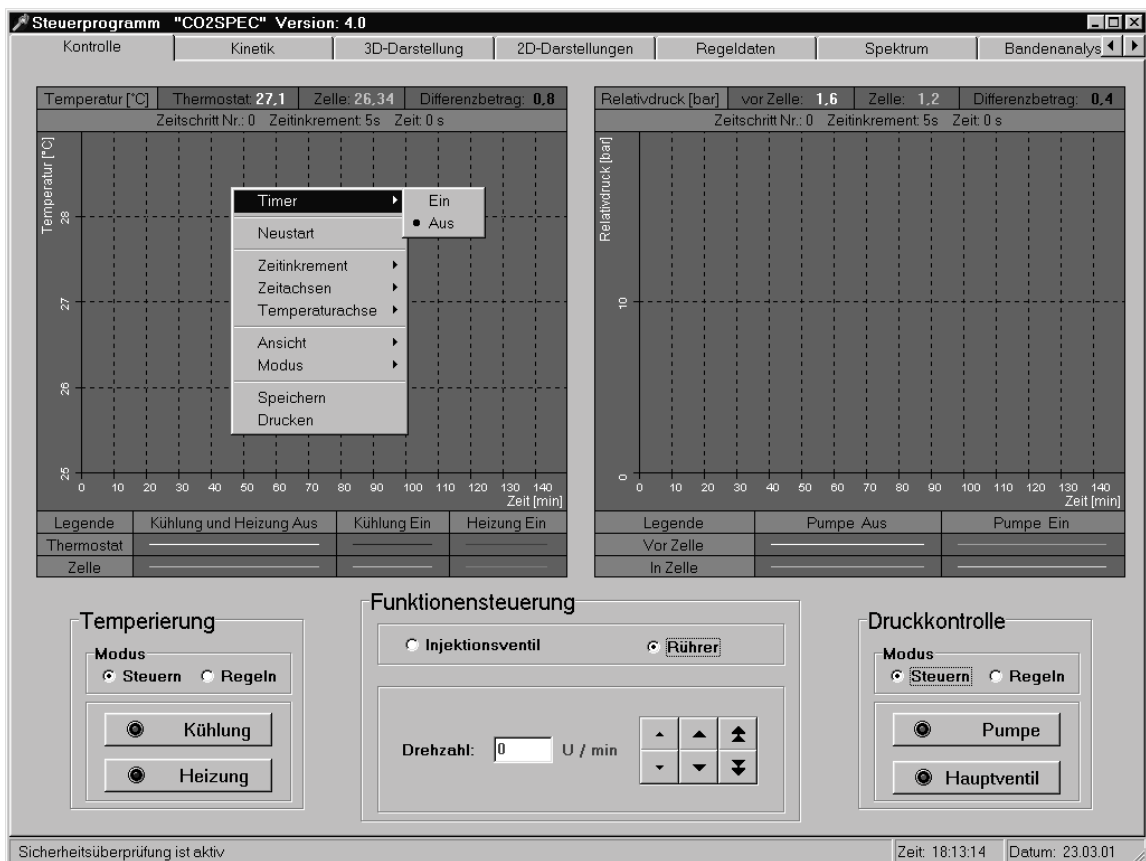


Abbildung III.48: Registerseite „Kontrolle“ – Kontrollmodi: Steuern und Rührer.

#### III.3.8.1.1.2 Empfang und Verarbeitung von Daten

Die Kommunikation mit dem Mikrocontroller ist für das entwickelte Computerprogramm von grundlegender Bedeutung. Sie muß die Möglichkeiten bieten, daß alle zur Verfügung stehenden Befehle erteilt und sämtliche Daten und Botschaften eingelesen werden können.

Computer und Mikrocontroller sind miteinander über eine serielle Kommunikation in Verbindung gesetzt. Für die Programmierung der Datenübertragung wurde eine gekaufte Zusatzkomponente für Delphi verwendet, die den Namen TComm<sup>40</sup> [496] trägt. Sie hat sich auch für das Empfangen längerer Zeichenketten in sehr guter Weise bewährt. Bei Benützung einer anderen Komponente für die serielle Schnittstelle mit dem Namen TCommPortDriver<sup>41</sup> [497] traten hierbei Probleme auf (zu häufiges Auslösen von OnReceiveData-Ereignissen). Zur Komponente TComm sei noch erwähnt, daß mit ihr ohne eine entsprechende Überarbeitung nur über die zweite serielle Schnittstelle (COM2) des Computers kommuniziert werden kann. Das Ansprechen der ersten ist wegen eines Programmierfehlers des Herstellers nicht möglich.

Bezüglich des Empfangs von Daten sind folgende Anforderungen gestellt: Zur Darstellung von Kurven in den beiden Diagrammen der Registerseite „Kontrolle“ und für die Durchführung der Regelungen und der Sicherheitsüberwachung ist es notwendig, daß das Computerprogramm in kurzen Zeitabständen vom Mikrocontroller Werte zu den aktuell vorherrschenden Temperaturen und Drücken erhält. Reset- und Fehlermeldungen, die nach Betätigen der entsprechenden Taste des Kleinrechners auftreten, sollen währenddessen erkannt werden können. Unter bestimmten Voraussetzungen ist es gewünscht, daß aktuelle Drehzahl-daten des MagneDrive® II-Rührers erhalten werden. Des weiteren ist es notwendig, daß im Mikrocontroller abgespeicherte Daten zu Temperaturen und Drücken, die während einer Kinetikmessung aufgezeichnet wurden, in das Computerprogramm eingelesen werden können.

Die Anforderung von aktuellen Zustandsdaten erfolgt periodisch auf die Veranlassung von Timer-Komponenten. Ist der Haupttimer des Computerprogrammes aktiv, so wird durch ihn im Takt von einer Sekunde der Befehl 'z'+#13#10 an den Mikrocontroller versandt. Dadurch wird jeweils bewirkt, daß der Kleinrechner eine Zeichenkette, welche die aktuellen Temperaturen und Drücke und Angaben zum Apparaturzustand enthält, an den Computer verschickt (siehe Punkt III.3.5). Gleichzeitig mit dem Anfordern der aktuellen Temperatur- und Druckdaten wird durch den Haupttimer ein Sekundentaktzähler erhöht. Er dient zur Berechnung von Zeitwerten und als Weichensteller darüber, ob die aktuellen Daten gezeichnet und im RAM-Speicher des Computers aufbewahrt werden. Sollen durch das Computerprogramm Temperatur- und Druckdaten während einer Kinetikmessung aufgezeichnet werden, so wird noch ein zweiter Sekundentaktzähler mit ähnlicher Funktion inkrementiert. Nur wenn der Haupttimer deaktiviert ist und die GroupBox „Funktionensteuerung“ im Bedienmodus „Rührer“ auf der Registerseite „Kontrolle“ angezeigt wird, dann wird auf Veranlassung des Zeitanzeigetimers im Takt von einer Sekunde der Befehl 'r'+#13#10 an den Mikrocontroller versandt. Dies bewirkt, daß der Kleinrechner aktuelle Drehzahl-daten bezüglich des MagneDrive® II-Rührers an den Computer verschickt.

Das Anfordern von im Mikrocontroller abgespeicherten Daten zu Temperaturen und Drücken, die während einer Kinetikmessung aufgezeichnet wurden, geschieht durch Betätigen des BitButtons mit der Aufschrift „Datenübertragung“ auf der Registerseite „Regeldaten“ (siehe Punkt III.3.8.1.2.5). Bedienbar ist dieser Knopf nur dann, wenn entsprechende Werte

---

<sup>40</sup> M. Schmiers. *Kommunikationskomponente für die serielle Schnittstelle* (Delphi 2.0/3.0/4.0), Version 1.1; (1999)

<sup>41</sup> M. Cocco. *COM Port Driver* (Delphi 2.0/3.0), Version 1.00; (1997) – Freeware-Komponente auf Beilage-CD der Zeitschrift Toolbox 3/98

überhaupt vom Kleinrechner erfaßt wurden. Die Befehlszeichenkette 'S'+#13+'t'+13#10, welche das Senden der Daten durch die Anforderung der gespeicherten Luftthermostatenemperaturen einleitet, kann nur dann erfolgen, wenn der Haupttimer sich im deaktivierten Zustand befindet. Ist dies nicht der Fall, so wird eine Meldung ausgegeben, die dazu auffordert, diesen abzuschalten.

Die Art und Weise, wie Daten vom Mikrocontroller empfangen und anschließend verarbeitet werden, sei im Folgenden dargestellt. Man beachte hierzu die betreffenden Fließdiagramme im Anhang dieser Arbeit (siehe Punkt VII.7). Alle dort befindlichen Programmablaufpläne (PAPs) [495] sind gemäß der Symbolik nach DIN66001 [494] erstellt.

Gehen an der zweiten seriellen Schnittstelle des Computers, welche zur Kommunikation mit dem Mikrocontroller verwendet wird, Zeichen ein, so richtet sich deren Verarbeitung nach der angeforderten Datenart (siehe Fließdiagramm 1). Die Weichenstellung erfolgt hierbei durch eine in entsprechender Weise gesetzte Variable. Der eine der beiden Empfangsmodi dient zum Einlesen und Anwenden von aktuellen Temperatur-, Druck- und Drehzahlwerten. Er wird durch Fließdiagramm 2 genauer dargestellt. Der andere ermöglicht, daß Daten zu Temperaturen und Drücken, die während einer Kinetikmessung durch den Mikrocontroller aufgezeichnet wurden, eingelesen und verarbeitet werden. Hierfür bietet Fließdiagramm 7 eine detaillierte Darstellung. Reset- und Fehlermeldungen, die nach Betätigen des entsprechenden Knopfes am Mikrocontroller an der seriellen Schnittstelle des Computers eingehen, können durch das Programm erkannt werden, wenn der Empfangsmodus für aktuelle Temperatur-, Druck- und Drehzahldaten aktiv ist. Die meiste Zeit über ist dies der Fall. Während der kurzen Zeiten, in denen eine Übertragung von im Mikrocontroller abgespeicherten Regeldaten erfolgt, darf der Reset-Knopf nicht betätigt werden, da dies sonst einen Programmabsturz zur Folge hat. Ohnehin kann diese Handlung zu solchen Momenten kaum sinnvoll sein.

Als erstes sei auf den Empfang aktueller Temperatur-, Druck- und Drehzahldaten näher eingegangen (siehe Fließdiagramm 2). Ist der Haupttimer aktiv, so geht an der seriellen Schnittstelle jede Sekunde eine Zeichenkette ein, die Informationen zu den gegenwärtigen Temperaturen des Luftthermostaten und des Autoklaven und zu den Drücken im Vor- und Autoklavendruckbereich enthält. Außerdem beinhaltet sie Zeichen, die Rückschlüsse darauf ermöglichen, ob Heizung, Kühlung und Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1) gerade aktiv sind oder nicht und ob das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) geöffnet oder geschlossen ist (siehe Punkt III.3.5). Eine solche Zeichenkette könnte zum Beispiel so aussehen: '33.0hKt351.7hKT251.3pmd260.2pmd'. Nach Auftreten des zur verwendeten Komponente TComm gehörenden OnCharReceived-Ereignisses wird aus dem Empfangspuffer der seriellen Schnittstelle ein Zeichen nach dem anderen bis einschließlich des letzten gelesen. Handelt es sich weder um ein 'F', ein 'R', ein 'r' oder ein 'D', so wird anschließend lediglich ein Daten-String um das aktuelle Zeichen erweitert. Bei der oben als Beispiel gegebenen Zeichenkette erfolgen erst mit dem Lesen des 'D' weitere Aktionen. Zu diesen gehören unter anderem eine Analyse des Daten-Strings, Regelung von Temperatur und Druck, Sicherheitsüberwachung und eventuell eine graphische Darstellung. Zuletzt wird der Daten-String gelöscht. Eine detaillierte Übersicht gibt Fließdiagramm 3. Ist der Haupttimer abgeschaltet und werden auf Veranlassung des Zeitanzeigetimers Drehzahldaten bezüglich des MagneDrive® II-Rührers angefordert, so gehen im Takt von einer Sekunde Zeichenketten mit beispielsweise folgender Beschaffenheit ein: '753 r'. Beim Auslesen des Empfangspuffers der seriellen Schnittstelle wird zunächst wieder nur ein Daten-String um jeweils das aktuelle Zeichen verlängert. Erst wenn das Programm beim 'r' angelangt ist, folgen weitere Aktionen. Diese sind die Analyse des Daten-Strings und die Aktualisierung der Drehzahlanzeige in der GroupBox mit dem Titel „Funktionensteuerung“ auf der Registerseite „Kontrolle“ (siehe

Abb. III.48). Anschließend wird der Daten-String gelöscht. Betätigt der Experimentator den Reset-Knopf des Mikrocontrollers, so bewirkt dies, daß an der seriellen Schnittstelle die Zeichenkette 'Reset' eingeht. Hierauf erfolgen schon beim Lesen des Zeichens 'R' aus dem Empfangspuffer der seriellen Schnittstelle Aktionen. Zunächst wird das Computerprogramm in einen Grundzustand versetzt. Dies bedeutet, daß Heizung, Kühlung und Pumpe deaktiviert werden und daß das pneumatisch betätigte Absperrventil in den geschlossenen Zustand versetzt wird. Darüber hinaus wird der Haupttimer abgeschaltet. Im Folgenden wird der Empfangspuffer bis zum Ende ausgelesen, ohne daß dabei ein Daten-String erstellt wird. Zuletzt wird ein Botschaftsfenster angezeigt, welches den Programmanwender über die vorgenommenen Aktionen informiert. Im Anschluß an die Zeichenkette 'Reset' können nach Betätigen des Reset-Knopfes noch Fehlermeldungen an der seriellen Schnittstelle eingehen (siehe Punkt III.3.5). Folgende Möglichkeiten bestehen: 'Fehler0', 'Fehler1', 'Fehler2', 'Fehler3' oder 'Fehler4'. Nach Erkennen des Zeichens 'F' wird der Empfangspuffer bis zum Ende ausgelesen, ohne daß dabei ein Daten-String erstellt wird. Anhand der Ziffer am Ende der Zeichenkette wird die Art des aufgetretenen Fehlers festgestellt. Anschließend wird ein Botschaftsfenster mit einem entsprechenden Fehlerhinweis auf dem Bildschirm ausgegeben.

Wird eine Zeichenkette eingelesen, welche Werte der gegenwärtigen Temperaturen des Luftthermostaten und des Autoklaven und der Drücke im Vor- und Autoklavendruckbereich zusammen mit Zustandsangaben zur Apparatur enthält, so folgt auf das Lesen des Großbuchstabens 'D' eine Vielzahl von Aktionen (siehe Fließdiagramm 3). Nach dem Erweitern um das zuletzt erhaltene Zeichen erfolgt eine Analyse des Daten-Strings. Dabei werden die enthaltenen Werte für Temperaturen und Drücke extrahiert und entsprechenden Arbeitsvariablen zugeordnet.

Handelt es sich um den ersten empfangenen Datensatz nach dem Programmstart, so wird dieser dazu benützt, geeignete Skalierungen für die Ordinaten der Diagramme zu Temperaturen und Drücken auf der Registerseite „Kontrolle“ zu bestimmen. Anschließend werden die beiden Koordinatensysteme dementsprechend gezeichnet, und die Anzeigefelder über den Diagrammen werden erstellt. Nach dem Durchführen einer Sicherheitsroutine wird der Daten-String für das Einlesen der nächsten Zeichenkette initialisiert.

Alle folgenden Datensätze werden auf andere Art und Weise verwendet. Wird gegenwärtig ein kinetisches Experiment durchgeführt und sollen Temperatur- und Druckwerte hierzu durch das Computerprogramm aufgezeichnet werden, so werden diese in dafür vorgesehene Variablen eingelesen, wenn der zur Kinetikmessung gehörende Sekundentaktzähler einem Vielfachen des für die Datenaufnahme festgelegten Zeitschritts entspricht. Um die Anzahl gespeicherter Temperatur- und Druckwerte auf ein vernünftiges Maß zu begrenzen, werden nicht immer alle Datensätze zu einer Kinetikmessung gespeichert. Nicht häufig, aber hin und wieder kommt es vor, daß an den Mikrocontroller gesendete Befehle von diesem ignoriert werden. Somit ist es möglich, daß Vorgängerwerte für Temperaturen und Drücke zu einer Kinetikmessung, die in die betreffenden Variablen eingelesen sein sollten, nicht vorliegen, weil keine Reaktion des Kleinrechners auf das entsprechende Befehlszeichen 'z' erfolgte. Zur Korrektur der Daten werden in so einem Fall Ersatzdaten durch Mittelwertbildung zwischen den letzten vorhandenen und den aktuellen Werten erzeugt. Fehlt der erste zu speichernde Datensatz zu einer Kinetikmessung, so werden bestimmte Startwerte hierfür übernommen. Die Datenkorrektur ist unter anderem deswegen von Interesse, damit bei der Erstellung von Graphiken durch den Computer keine Schwierigkeiten auftreten.

Ist auf der Registerseite „Kontrolle“ der Modus „Steuern“ für die Temperierung eingestellt, so wird geprüft, ob die Einstellungen des Computerprogramms mit den momentanen Zuständen von Heizung und Kühlung des Luftthermostaten übereinstimmen. Hierbei erfolgt ein Vergleich der entsprechenden Zustandsangaben im aktuellen Daten-String mit dem bestehenden Programmstatus. Wird in diesem Zuge festgestellt, daß Unterschiede bestehen, so

werden die betreffenden Einstellungen und Anzeigen des Computerprogrammes berichtigt. Wenn der Programmanwender im Temperiermodus „Steuern“ durch Anklicken des entsprechenden BitButtons dem Mikrocontroller zum Beispiel den Befehl erteilt, die abgeschaltete Kühlung des Luftthermostaten zu aktivieren, dann werden damit die Einstellungen des Programms nicht automatisch dahingehend verändert, daß das Vorliegen einer Kühltätigkeit angenommen wird. Erst wenn durch den nächsten oder übernächsten eingelesenen Daten-String eine entsprechende Rückantwort erfolgt, wird der Programmstatus dementsprechend angepaßt. Sollte der gegebene Befehl vom Mikrocontroller nicht ausgeführt worden sein, was gelegentlich vorkommen kann, so behält der die Kühlung betreffende BitButton sein kleines Bild von einer erloschenen Leuchtdiode bei. Der Programmanwender kann unter anderem daran erkennen, daß er den Befehl noch einmal erteilen muß. Die beschriebene Art und Weise der Aktualisierung der Programmeinstellungen, die sich an den vom Kleinrechner abgegebenen Zustandsinformationen orientiert, ist nicht nur deswegen vorteilhaft, weil erteilte Befehle gelegentlich vom Mikrocontroller nicht angenommen werden. Auch weil Zustandsveränderungen vom Kleinrechner aus vorgenommen werden können, ist diese Methode besonders gut geeignet. Wird zum Beispiel die abgestellte Kühlung durch entsprechendes Betätigen der Tasten am Mikrocontroller aktiviert, so wird dies dem Computerprogramm wenig später übermittelt, und es erfolgt eine entsprechende Aktualisierung der betreffenden Einstellungen.

Sollte auf der Registerseite „Kontrolle“ der Modus „Regeln“ bezüglich der Temperierung eingestellt sein und ist die Temperaturregelung gegenwärtig nicht aktiviert, so wird sichergestellt, daß Heizung und Kühlung den passiven Zustand einnehmen. Auf alle Fälle soll, solange nicht geregelt wird, weder geheizt noch gekühlt werden können, wenn dies nicht jeweils durch das Bild einer brennenden Leuchtdiode auf einem BitButton anzeigbar ist. Enthält der Daten-String ein 'K', so wird dem Mikrocontroller ein Befehl erteilt, die Kühlung zu deaktivieren. Kann festgestellt werden, daß sich ein 'H' darin befindet, so erhält der Kleinrechner das Kommando, daß die Heizung abzuschalten ist. Beim Wechseln des Temperiermodus von „Steuern“ auf „Regeln“ werden zwar Befehle zum Deaktivieren von Kühlung und Heizung an den Mikrocontroller versandt, wenn noch entsprechende Aktivitäten bestehen, diese könnten aber eventuell nicht ausgeführt worden sein. Ist der Temperiermodus „Regeln“ ausgewählt und ist eine Temperaturregelung aktiviert, so wird die hierzu gehörende Programmprozedur durchlaufen (siehe Punkt III.3.8.1.1.3).

Analog zu den Programmaktionen bei den verschiedenen möglichen Einstellungen bezüglich der Temperierung werden anschließend Maßnahmen vorgenommen, die dem gegenwärtigen Modus der Druckkontrolle entsprechen. Wird gesteuert, so wird anhand des zuletzt erhaltenen Daten-Strings überprüft, ob die aktuellen Anzeigen des Computerprogramms zur Aktivität der Kolbenmembrandosierpumpe und zum Zustand des pneumatisch betätigten Absperrventils noch Gültigkeit besitzen. Falls dies notwendig ist, werden die Programmeinstellungen anschließend entsprechend angepaßt. Ist der Druckkontrollmodus „Regeln“ ausgewählt und ist die Druckregelung nicht aktiviert, so wird eine eventuelle Tätigkeit der Pumpe unterbunden und das Geschlossensein des pneumatisch betätigten Absperrventils wird sichergestellt. Wenn die Funktion des automatischen Druckregelns angeschaltet ist, dann wird die zugehörige Programmprozedur abgearbeitet (siehe Punkt III.3.8.1.1.4).

Im Folgenden wird überprüft, ob der Sekundentaktzähler, welcher als Weichensteller dafür dient, ob die aktuellen Temperatur- und Druckdaten gezeichnet und im RAM-Speicher des Computers aufbewahrt werden oder nicht, einem Vielfachen des festgelegten Zeitinkrements entspricht. Ist dies nicht der Fall, so wird nur noch eine Sicherheitsüberwachung (siehe Punkt III.3.8.1.1.5) durchgeführt, bevor der Daten-String für die Aufnahme neuer Zeichen initialisiert wird. Anderenfalls werden die aktuellen Temperatur- und Druckwerte, die bislang nur kurzfristig in Arbeitsvariablen geschrieben sind, in bestimmte für diesen Zweck vorgesehene Variablen eingelesen und im RAM-Speicher aufbewahrt. Im nächsten Schritt wird überprüft, ob die beiden Temperaturwerte mit der bestehenden Ordinatenkalierung in das Tempe-

raturdiagramm auf der Registerseite „Kontrolle“ eingezeichnet werden können. Wenn dies nicht der Fall ist, dann wird eine geeignete andere Skalierung bestimmt. Das Temperaturdiagramm wird mit dieser anschließend neu erstellt, und die bereits bestehenden Kurven werden wieder eingetragen. Im Folgenden wird die Ordinatenskalierung des Druckdiagramms daraufhin überprüft, ob sie für die Erfassung der beiden Druckwerte noch geeignet ist. Sollte es erforderlich sein, dann wird auch hierfür eine passende andere Skalierung ermittelt. Anschließend wird das Diagramm mit den bestehenden Druckkurven neu gezeichnet. Als nächstes ist es erforderlich zu überprüfen, ob die Vorgängerwerte für die aktuellen Temperatur- und Druckdaten vorliegen. Wenn der Mikrocontroller auf das betreffende Befehlszeichen 'z' keine Reaktion erfolgen ließ, was in seltenen Fällen vorkommt, dann sind den entsprechenden Variablen keine Werte zugeordnet. Unter anderem um Probleme beim Einzeichnen der Daten zu umgehen, werden in einem solchen Fall Ersatzdaten durch Mittelwertsbildung zwischen den letzten vorhandenen und den aktuellen Werten erzeugt. Fehlt der erste Datensatz, so werden bestimmte Startwerte übernommen. Im Folgenden werden die Kurven für die Temperaturen und Drücke in den beiden Diagrammen auf der Registerseite „Kinetik“ um die aktuellen Werte erweitert. Außerdem werden die Anzeigefelder, die sich über den Graphiken befinden, auf den neusten Stand gebracht.

Wird festgestellt, daß durch die letzte Dateneintragung die rechtsseitigen Diagrammbegrenzungen erreicht sind, so sind die weiteren Programmaktionen davon abhängig, ob ein einmaliger oder stetiger Diagrammdurchlauf eingestellt ist. Im zuerst genannten Fall werden der Haupttimer und alle laufenden Regelungen deaktiviert, und es werden Heizung, Kühlung und Pumpe abgestellt. Außerdem wird das pneumatisch betätigte Absperrventil geschlossen. Der Programmanwender kann die aufgezeichneten Temperatur- und Druckdaten im Folgenden auf der Festplatte abspeichern und/oder Ausdrücke der Diagramme erstellen. Ist eingestellt, daß ein stetiger Diagrammdurchlauf erfolgen soll, so wird folgendermaßen verfahren: Zunächst werden anhand der letzten Daten für beide Diagramme neue optimale Skalierungen bestimmt. Hierauf werden die bestehenden Temperatur- und Druckdaten zu den Kurven gelöscht und so für die Aufnahme neuer Werte initialisiert. Anschließend werden die beiden Diagramme mit ihren angepaßten Skalierungen für die weitere Darstellung der Kurvenverläufe neu gezeichnet. Ein stetiger Diagrammdurchlauf sollte nur dann eingestellt werden, wenn den Daten zu Temperaturen und Drücken, die aufgezeichnet werden, kein besonderer Wert beigemessen wird.

Um den Experimentator und die Apparatur vor zu hohen Drücken und/oder Temperaturen zu schützen, wird im Folgenden noch eine Sicherheitsüberwachung (siehe Punkt III.3.8.1.1.5) durchgeführt. Zuletzt wird der Daten-String für die Aufnahme neuer Zeichen initialisiert.

Vom Moment der Anforderung aktueller Temperatur- und Druckdaten vom Mikrocontroller durch den Haupttimer bis zum abschließenden Löschen des daraufhin erhaltenen Daten-Strings vergehen zwischen 400 ms und 550 ms. Mit Hilfe der Windows-API-Funktionen *QueryPerformanceFrequency* und *QueryPerformanceCounter* kann dies leicht ermittelt werden [496]. Bis durch den Haupttimer eine neuerliche Datenanforderung ausgegeben wird verbleiben somit mindestens 450 ms, in welcher durch das Computerprogramm anderweitige Aktionen ausgeführt werden können. Auch steht hierfür die Zeit zur Verfügung, in der nach Ausgabe einer Datenanforderung auf die Antwort des Mikrocontrollers gewartet wird. Gibt der Programmanwender auf der Registerseite „Kontrolle“ (siehe Punkt III.3.8.1.1.1) im Kontrollmodus „Steuern“ durch Anklicken der entsprechenden BitButtons (siehe Abb. III.48) Steuerbefehle für die Kühlung, die Heizung, die Kolbenmembrandosierpumpe oder das pneumatisch betätigte Absperrventil, so versendet das Computerprogramm die entsprechenden Kommandos an den Mikrocontroller zu diesen Zeiten.

Als nächstes sei näher darauf eingegangen, wie das Einlesen von Temperatur- und Druckdaten, welche während einer Kinetikmessung durch den Mikrocontroller aufgezeichnet wurden, erfolgt (siehe Fließdiagramm 7). Wird der aktivierte BitButton mit der Aufschrift „Datenübertragung“ auf der Registerseite „Regeldaten“ (siehe Punkt III.3.8.1.2.5) bei abgeschaltetem Haupttimer betätigt, so wird die Befehlszeichenkette 'S'+#13+'t'+#13#10 an den Kleinrechner geschickt. Dadurch wird dieser dazu veranlaßt, zunächst die abgespeicherten Luftthermostatentemperaturen an den Computer zu versenden (siehe Punkt III.3.5). Durch eine in entsprechender Weise gesetzte Variable des Programms ist für den Datenempfang eine Weichenstellung getroffen, welche das Einlesen abgespeicherter Temperatur- und Druckwerte vom Mikrocontroller ermöglicht. Damit im Programmablauf keine Störungen auftreten, ist es notwendig, daß der Haupttimer, durch dessen Aktivität im Takt von einer Sekunde ständig aktuelle Temperatur- und Druckwerte vom Kleinrechner eingeholt werden würden, abgeschaltet ist.

Die Zeichenkette, die der Computer nach Anfordern der gespeicherten Luftthermostatentemperaturen erhält, könnte zum Beispiel folgendermaßen aussehen: ' 30.1hKt 30.1hKt 30.0hkt 29.9Hkt 29.9Hkt 30.0hktEnde' (siehe auch Punkt III.3.5). Während des Auslesens des Empfangspuffers der zweiten seriellen Schnittstelle wird hier nur ein Daten-String so lange um das jeweils aktuelle Zeichen verlängert, bis ein 't' erkannt wird. Tritt dieser Kleinbuchstabe, welcher eine Luftthermostatentemperatur kenntlich macht, auf, so folgen weitere Aktionen. Nach Verlängern des Daten-Strings um dieses Zeichen wird eine Analyse desselben vorgenommen. Anschließend werden die gewonnene Luftthermostatentemperatur und die zugehörige Zustandsangabe in entsprechende Variablen eingelesen. Es folgt, daß der soeben erhaltenen Temperaturwert in der StatusBar angezeigt wird. Hierauf wird eine Initialisierung des Daten-Strings für die Aufnahme neuer Zeichen vorgenommen. Schritt für Schritt werden so die Daten zu den Luftthermostatentemperaturen eingelesen. Mit dem Lesen des Zeichens 'e' wird erkannt, daß die Datenübertragung diesbezüglich abgeschlossen ist. Der bestehende Daten-String wird daraufhin sofort wieder gelöscht.

Im Folgenden wird überprüft, welche Art von Werten zuletzt empfangen wurde. Nach dem Erhalt von Luftthermostatentemperaturen werden durch Erteilen des entsprechenden Befehls an den Mikrocontroller die dort gespeicherten Autoklaventemperaturen angefordert. Die einzelnen Variablenbelegungen werden hierbei jeweils nach dem Lesen des Kennbuchstabens 'T' vorgenommen. Ist auch diese Datenübertragung abgeschlossen, dann wird dem Kleinrechner das Kommando gegeben, daß Vordruckwerte (Kennbuchstabe: 'd') übermittelt werden sollen. Nach dem vollständigen Erhalt dieser Daten erfolgt noch die Anforderung der gespeicherten Autoklavendruckwerte (Kennbuchstabe: 'D').

Mit Beendigung der gesamten Datenübertragung wird für den Datenempfang durch entsprechendes Setzen einer bestimmten Programmvariable eine Weichenstellung vorgenommen, welche das Einlesen aktueller Temperatur-, Druck- und Drehzahlwerte wieder möglich macht. Anschließend werden nach Löschen der Anzeige in der StatusBar Graphiken zu den vom Mikrocontroller erhaltenen Werten erstellt. Dies geschieht durch die Eintragung von Kurven in die beiden Diagramme auf der Registerseite „Regeldaten“ (siehe Punkt III.3.8.1.2.5).

#### III.3.8.1.1.3 Temperaturregelung

Im wesentlichen wurden zwei verschiedene Methoden getestet, um den Druckbehälter innerhalb des Luftthermostaten zu thermostatisieren. Die eine besteht darin, die Luft im Thermostatschrank auf eine bestimmte Temperatur einzuregulieren und im Folgenden die Temperaturangleichung des Autoklaven abzuwarten. Bei der anderen Methode werden die Aktivitäten von Heizung und Kühlung in erster Linie von der Autoklaventemperatur abhängig gemacht.

Dabei ist entscheidend, ob die Temperatur des Druckbehälters zu hoch oder zu niedrig ist und ob die Luftthermostaten temperatur innerhalb bestimmter Grenzen liegt. Bei allen unter diesem Punkt beschriebenen Thermostatisierungsversuchen war der zum Kühlen verwendete Kälthelmostat darauf eingestellt, die von ihm im Kühlkreislauf umgewälzte Flüssigkeit auf einer Temperatur von 3 °C zu halten.

Zunächst sei das Verfahren vorgestellt, welches sich am besten bewährt hat, welches bei den durchgeführten Versuchen angewendet wurde und welches auch gegenwärtig in das Computerprogramm integriert ist. Es handelt sich um die Thermostatisierungsmethode der Angleichung der Temperatur des Autoklaven an die der Luft im Thermostaten-schrank.

Die Einstellung einer bestimmten gewünschten Luftthermostaten-temperatur gelingt mit optimaler Regelgenauigkeit ( $\pm 0,1$  °C) durch Anwenden einer sehr einfachen Prozedur, welche bei Aktivität des Haupttimers des Computerprogramms im Takt von einer Sekunde ausgeführt wird (siehe Fließdiagramm 4). Wird festgestellt, daß die Temperatur im Thermostaten-schrank kleiner ist als die Solltemperatur des Luftthermostaten, dann werden an den Mikrocontroller Befehle erteilt, daß die Kühlung zu deaktivieren und die Heizung einzuschalten ist. Ist sie größer, so erhält der Kleinrechner Kommandos zum Aktivieren der Kühlung und zum Ausschalten der Heizung. Wenn die Temperatur im Thermostaten-schrank genau der für sie festgelegten Solltemperatur entspricht, dann ergehen Befehle an den Mikrocontroller, daß Kühlung und Heizung zu deaktivieren sind. Weil es in seltenen Fällen vorkommen kann, daß ein gegebenes Kommando vom Kleinrechner nicht ausgeführt wird, werden alle Befehle ohne Rücksicht darauf, ob sie den Einstellungen des Computerprogrammes nach notwendig sind oder nicht, immer erteilt. Auftretende Fehler werden dadurch mit höchster Wahrscheinlichkeit schon im eine Sekunde später folgenden Regelschritt korrigiert. Zwar werden auf diese Art und Weise viele überzählige Befehle an den Mikrocontroller gesendet, die ohne Wirkung bleiben, weil die Zustände, die durch diese Kommandos eingeleitet werden, schon vorliegen. Nachteilige Folgen sind damit aber nicht verbunden. Aus diesem Grunde ist diese Methode der Befehlserteilung, die automatisch zur Korrektur von Arbeitsfehlern des Mikrocontrollers führt, akzeptabel. Den gemachten Erfahrungen nach ist sie vorteilhafter und zuverlässiger als eine Orientierung an den mit Zeitverschiebung eintreffenden Angaben zum Apparat-zustand in den Zeichenketten, die vom Kleinrechner gesendet werden.

Ein Beispiel für eine Thermostatisierung durch Temperaturangleichung des Druckbehälters zeigt Abbildung III.49. Innerhalb von ca. 15 Minuten konnte dabei die Luftthermostaten-temperatur von 19 °C auf den Sollwert von 40 °C gebracht werden, wobei nur ein geringes (max. 0,8 °C) und kurzfristiges (ca. 3 min) Überschwingen auftrat. Die Temperatur des in unbefülltem Zustand vorliegenden Autoklaven wurde am Anfang der Thermostatisierung zu 26,10 °C gemessen. Nach Ablauf einer Zeit von 9 Stunden war die in exponentieller Weise vor sich gehende Temperaturangleichung größtenteils erfolgt. Die Temperatur des Autoklaven konnte zu diesem Zeitpunkt zu 39,81 °C bestimmt werden. In den folgenden 11 Stunden des 20stündigen Beobachtungszeitraums veränderte sie sich nur noch geringfügig. Zuletzt wurde eine Druckbehältertemperatur von 39,86 °C gemessen. Durch das in Abbildung III.49 gezeigte Thermostatisierungsbeispiel wird der Sollwert der Temperatur für den Autoklaven mit guter Genauigkeit erreicht. Eine relativ lange Thermostatisierungszeit von wenigstens 9 Stunden muß hierfür in Kauf genommen werden. Zur Durchführung eines Experiments empfiehlt es sich daher, den Druckbehälter in beschicktem Zustand über Nacht zu thermostatisieren. Die verbleibende Abweichung zwischen Autoklaven- und Luftthermostaten-temperatur läßt sich durch räumliche Temperaturunterschiede im Thermostaten-schrank (siehe Punkt III.3.2) und durch die unvermeidbaren Fehler in der Temperaturmessung (siehe Punkt III.3.4) erklären.

Die Qualität der Thermostatisierung ist unter anderem davon abhängig, an welchem Ort im Luftthermostaten das Widerstandsthermometer zur Messung der Lufttemperatur angebracht ist. Der Grund hierfür ist, daß durch die Luftzirkulation nicht alle Bereiche im



Schrankinneren gleichmäßig erfaßt werden. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, den Temperaturfühler mit Hilfe einer Schnur an einem bestimmten Ort im Thermostatschrank in der Luft aufzuhängen (siehe Punkt III.3.2). Während der Thermostatisierungen zu allen Experimenten, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, befand sich das Widerstandsthermometer an dieser Stelle. Eine weitere Beobachtung ist, daß der Sollwert für die Druckbehältertemperatur je nach Temperaturbereich mit nicht gleicher Genauigkeit erreicht wird. Aufgrund räumlicher Temperaturunterschiede im Luftthermostaten können Abweichungen um bis zu 1,5 °C auftreten. Es ist möglich, die Solltemperatur für den Druckbehälter ganz genau einzustellen, wenn die Temperatur des Thermostatschranks abhängig von der auftretenden Temperaturabweichung modifiziert wird. Mit zunehmenden Ansprüchen an die Genauigkeit nimmt der notwendige Zeitaufwand hierbei zu. Da sich der Druckbehälter beim Befüllen mit komprimierten Kohlendioxid und durch weiteren Druckaufbau erwärmt, sollte eine Feinabstimmung der Autoklaventemperatur erst dann erfolgen, wenn dieser nach einer Vorthermostatisierung bis zum Erreichen des gewünschten Druckbereichs mit Gas beschickt wurde.

Durch eine kleine Abänderung des beschriebenen Thermostatisierverfahrens kann die Temperatur des Druckbehälters schneller in die Nähe der gewünschten Solltemperatur gebracht werden. Hierbei ist der Luftthermostat zunächst auf eine Temperatur einzuregeln, welche deutlich höher als die für den Autoklaven angestrebte liegt. Infolgedessen wird die Druckbehältertemperatur in exponentieller Weise mit dem Endziel der erhöhten Lufttemperatur angehoben. Die eigentlich gewünschte Solltemperatur wird dadurch schneller erreicht. Kurz bevor dies der Fall ist, ist die Luftthermostatentemperatur dann auf diesen Wert abzusinken. Anschließend kommt es zu einer langsamen Stabilisierung der Autoklaventemperatur.

Ein Beispiel für eine in dieser Weise vorgenommene Thermostatisierung geben die in Abbildung III.50 gezeigten Kurvenverläufe. Die Temperatur des Autoklaven sollte dabei auf den Sollwert 45 °C eingestellt werden. Innerhalb von ca. 9 Minuten wurde die Luftthermostatentemperatur von anfangs 40,3 °C auf eine um 5 °C überhöhte Temperatur von 50 °C gebracht. Nach wieder nur geringem (max. 0,7 °C) und kurzfristigem (ca. 2 min) Überschwingen konnte dieser vorläufige Sollwert für die Lufttemperatur im Thermostatschrank eingeregelt und stabil gehalten werden. In den nächsten 62 Minuten wurde die Druckbehältertemperatur mit gesteigerter Geschwindigkeit von 40,68 °C auf 44,84 °C angehoben. Zu dem Moment, in dem die Autoklaventemperatur erstmals eine geringere Abweichung zu ihrer Solltemperatur als 0,2 °C erreichte, wurde auf manuelle Art und Weise auch für die Luftthermostatentemperatur der Sollwert 45 °C festgelegt. Innerhalb von 6 Minuten konnte diese Temperatur im Thermostatschrank eingestellt werden. Noch etwa 45 Minuten lang nahm die Autoklaventemperatur daraufhin leicht zu. Dabei erreichte sie einen Maximalwert, der zu 45,07 °C gemessen wurde. Im Folgenden sank die Temperatur des Druckbehälters wieder etwas ab. Zu einem Zeitpunkt von genau 7 Stunden nach Beginn der Datenaufzeichnung betrug sie 44,76 °C. Bis zum Ende des Beobachtungszeitraums hielt sie sich relativ stabil in der Nähe dieses Temperaturwerts. Zuletzt wurden für die Autoklaventemperatur 44,77 °C gemessen.

Die Durchführung der beschriebenen Vorgehensweise ist vor allem zum Zwecke der Vorthermostatisierung des noch nicht unter Druck stehenden Autoklaven geeignet. Eine bestimmte Solltemperatur wird dadurch ungefähr und relativ schnell erreicht. Da sich durch eine Befüllung des Druckbehälters mit Kohlendioxid und eine anschließende Drucksteigerung die Temperatur des Autoklaven noch erhöht, ist eine genaue Thermostatisierung zunächst nicht sinnvoll. Erst wenn der Druck, bei dem experimentiert werden soll, vorliegt, dann lohnt es sich, die Autoklaventemperatur exakt einzustellen. Hierfür ist eine Feinanpassung der Luftthermostatentemperatur in Abhängigkeit von der auftretenden Temperaturabweichung vorzunehmen (siehe hierzu auch Punkt III.4).

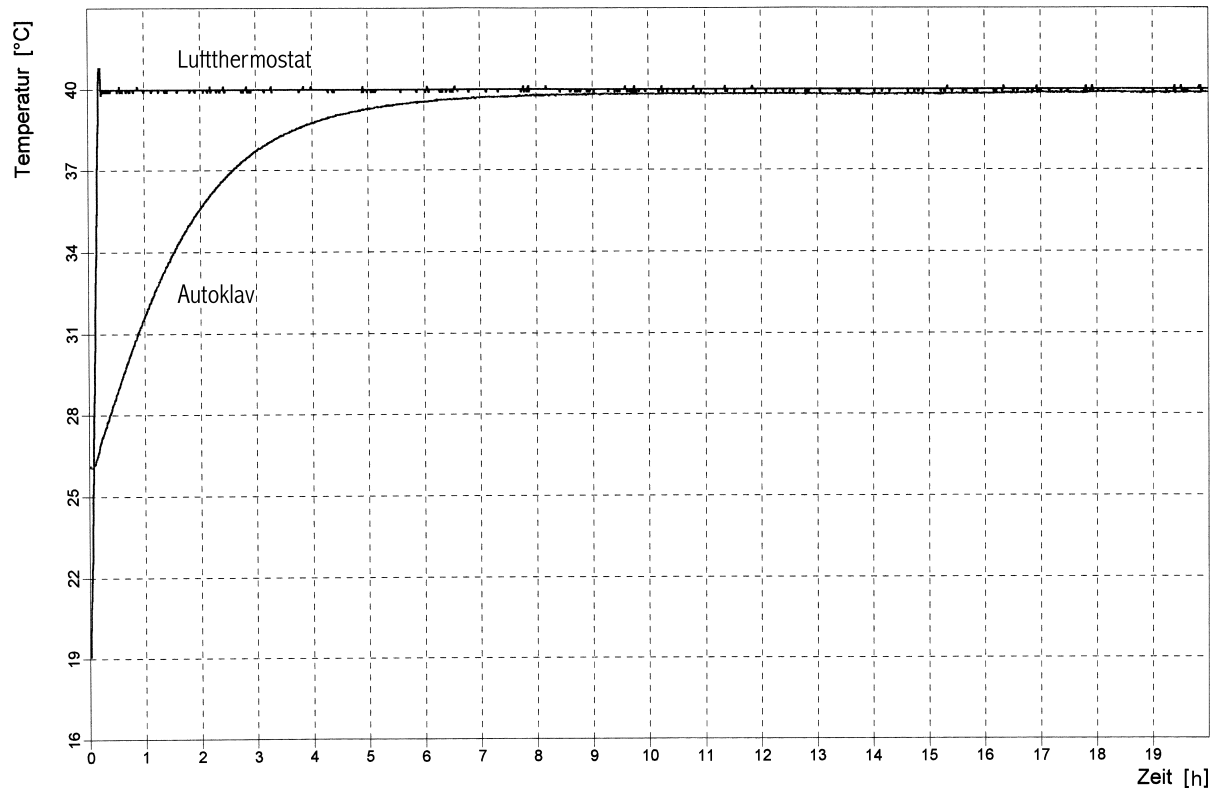


Abbildung III.49: Thermostatisierung des Druckbehälters durch Temperaturangleichung an die Luftthermostatentemperatur gemäß Fließdiagramm 4 (Solltemperatur: 40 °C).

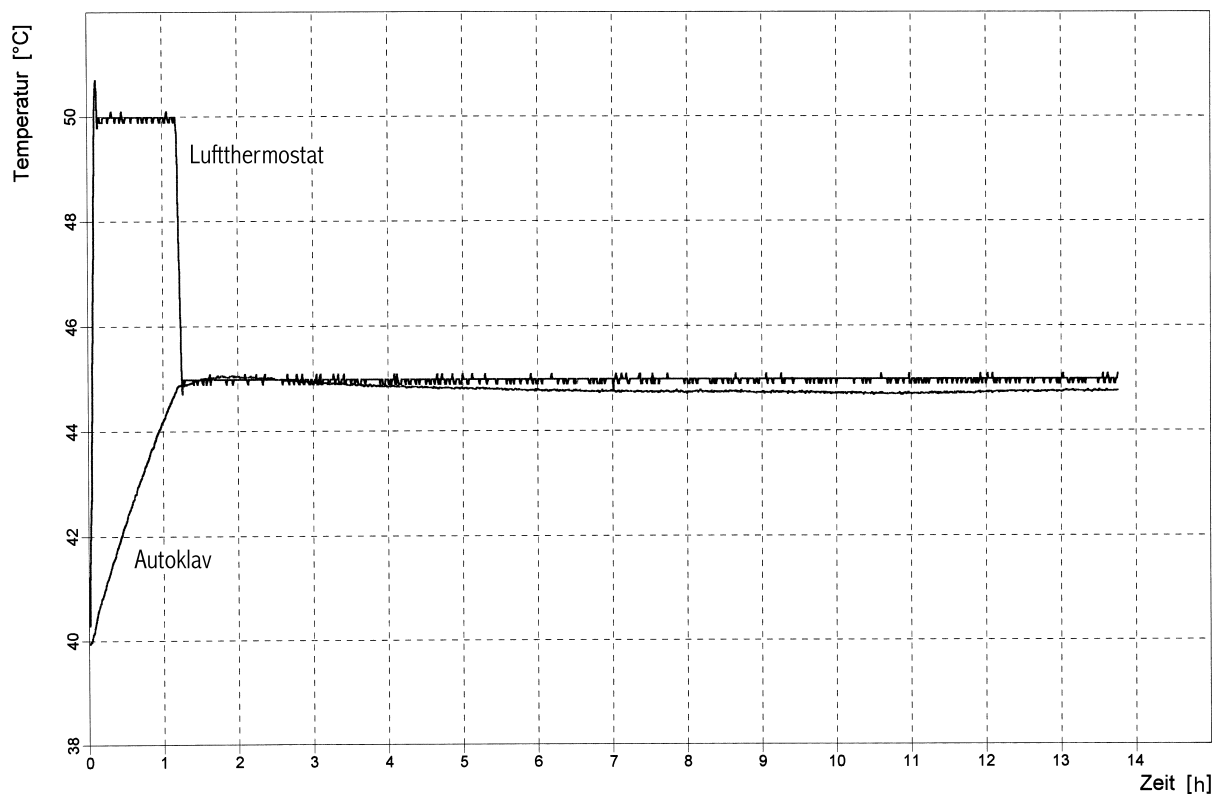


Abbildung III.50: Thermostatisierung des Druckbehälters durch Temperaturangleichung an die Luftthermostatentemperatur nach schnellerem Verfahren (Solltemperatur: 45 °C).

Da das genaue Einstellen einer bestimmten Autoklaventemperatur nach der Methode der Temperaturangleichung und durch Modifizieren der Temperatur des Thermostatschrankes sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, wurde noch ein anderes Thermostatisierverfahren getestet. Hierbei ist es in erster Linie von der Druckbehältertemperatur abhängig, ob Heizung oder Kühlung des Luftthermostaten aktiv sind oder nicht. Durch geeignetes Erwärmen und Abkühlen der Luft im Thermostatschrank wird die Autoklaventemperatur auf den gewünschten Wert gebracht und dort gehalten. Bezüglich der Luftthermostaten-temperatur wird darauf geachtet, ob sie sich innerhalb bestimmter Ober- und Untergrenzen befindet.

Das alternativ getestete Temperaturregelverfahren (siehe Fließdiagramm 9) funktioniert durch Anwenden der zugehörigen Prozedur, welche durch den aktivierten Haupttimer des Computerprogrammes im Takt von einer Sekunde ausgeführt wird. Um hin und wieder auftretende Arbeitsfehler des Mikrocontrollers automatisch zu korrigieren, werden auch hier die Regelbefehle immer erteilt (siehe oben). Es wird keine Rücksicht darauf genommen, ob sie den Einstellungen des Computerprogrammes nach notwendig sind oder nicht.

Wenn die Temperatur des Autoklaven kleiner als seine Solltemperatur ist, so muß sie angehoben werden. Dies soll durch die Luft im Thermostatschrank erfolgen, welche hierfür in geeignetem Maße erwärmt wird. Ist die Luftthermostaten-temperatur noch kleiner als die Solltemperatur des Autoklaven zuzüglich einer bestimmten festgelegten Überschreitung, so werden an den Mikrocontroller die Befehle versandt, daß die Kühlung zu deaktivieren und die Heizung einzuschalten ist. Wird jedoch festgestellt, daß sie größer oder gleich dieser Temperaturobergrenze ist, dann werden dem Kleinrechner Kommandos erteilt, daß nicht gekühlt und auch nicht geheizt werden darf. Das Deaktivieren der Heizung verfolgt in diesem Falle den Sinn, daß allzu große Temperaturüberschreitungen der Luft im Thermostatschrank vermieden werden sollen. Außerdem kann so die Stärke der Schwingung der Lufttemperatur um die Solltemperatur des Druckbehälters herum in Maßen gehalten werden.

Ist die Temperatur des Autoklaven dagegen größer als ihr Sollwert, so ist es erforderlich, daß gekühlt wird. Um zu verhindern, daß eine allzu starke Abkühlung der Luft des Thermostatschrankes erfolgt, was wiederum zur Vergrößerung ihrer Temperaturschwingung führen würde, wird die Höhe der Luftthermostaten-temperatur überprüft. Ist sie noch größer als die Solltemperatur des Autoklaven abzüglich einer bestimmten festgelegten Unterschreitung, so werden dem Mikrocontroller die Befehle erteilt, daß die Kühlung zu aktivieren und die Heizung abzuschalten ist. Wird jedoch festgestellt, daß die Temperaturuntergrenze unterschritten ist, dann erhält der Kleinrechner die Kommandos, daß nicht geheizt und auch nicht gekühlt werden darf.

Sollte die Temperatur des Autoklaven genau der für sie festgesetzten Solltemperatur entsprechen, so wird noch eine Anpassung der Luftthermostaten-temperatur angestrebt. Dies hat seine Begründung darin, daß eine Beeinträchtigung der Thermostatisierung des Druckbehälters durch allzu stark abweichende Temperaturen der Umgebungsluft vermieden werden soll. Auch weil innerhalb des Thermostatschrankes räumliche Temperaturunterschiede zu berücksichtigen sind, soll die Luftthermostaten-temperatur nur auf einen Wert innerhalb eines Toleranzbandes um die Solltemperatur des Autoklaven gebracht werden. Eine weitere Begründung ist durch die unvermeidbaren Temperaturmeßfehler (siehe Punkt III.3.4) gegeben. Da der Druckbehälter wegen des unterschiedlichen Leistungsvermögens von Kühlung und Heizung dazu neigt, sich langsamer abzukühlen als zu erwärmen, werden situationsbedingt auch Luftthermostaten-temperaturen geduldet, die unter der Untergrenze des Toleranzbandes liegen. Dadurch wird bewirkt, daß der Mittelwert der Druckbehältertemperaturen während einer eingependelten Regelung besser der Solltemperatur entspricht. Für gewöhnlich stellt er sich etwas zu hoch ein.

Ist die Temperatur der Luft im Thermostatschrank kleiner als der Sollwert der Autoklaventemperatur, so wird auf jeden Fall ein Befehl an den Mikrocontroller versandt, daß die Kühlung zu deaktivieren ist. Wenn die Luftthermostaten-temperatur unter der Untergrenze

des Toleranzbandes liegt, dann wird dem Kleinrechner kein Kommando erteilt, welches die Aktivität der Heizung betrifft. Wurde kurz zuvor ein Heizvorgang eingeleitet, weil die Autoklaventemperatur unter ihren Sollwert fiel, so wird dieser demnach nicht an dieser Stelle beendet. Andererseits wird die Heizung hier auch nicht eingeschaltet, wenn die Autoklaventemperatur dem Sollwert entspricht und die Temperatur der Luft im Thermostaten unter der Untergrenze des Toleranzbandes liegt. Würde dies veranlaßt werden, so hätte dies im fortgeschrittenen Verlauf einer Regelung zur Folge, daß die Autoklaventemperatur nicht mehr für längere Zeit gänzlich bis auf ihre Solltemperatur abfallen kann. Sollte die Luftthermostaten-temperatur jedoch über der Untergrenze des Toleranzbandes liegen oder ihr entsprechen, wenn die Autoklaventemperatur ihren Sollwert genau erreicht hat, dann bekommt der Mikrocontroller den Befehl, daß die Heizung zu deaktivieren ist. Dies ist die Stelle, an der ein Heizvorgang beendet wird, der durch ein Absinken der Autoklaventemperatur unter ihren Sollwert eingeleitet wurde.

Ist die Lufttemperatur im Thermostatenschrank größer als die Solltemperatur des Autoklaven, so wird dem Kleinrechner in jedem Fall das Kommando gegeben, daß die Heizung abgeschaltet werden muß. Wenn die Obergrenze des Toleranzbandes durch die Luftthermostaten-temperatur überschritten ist, dann wird dem Mikrocontroller der Befehl gegeben, daß die Kühlung zu aktivieren ist. Anderenfalls erhält er das Kommando, daß auch diese abgeschaltet werden muß.

Sollte es der Fall sein, daß sowohl die Autoklaven- als auch die Luftthermostaten-temperatur mit der gewünschten Solltemperatur für den Druckbehälter übereinstimmen, so werden Befehle an den Mikrocontroller versandt, daß Heizung und Kühlung zu deaktivieren sind.

Abbildung III.51 zeigt Kurvenverläufe zu einer nach dem alternativen Verfahren durchgeführten Thermostatisierung. Für den Druckbehälter war die Solltemperatur hierbei zu 31,0 °C festgelegt. Es ist anzumerken, daß das Digitalanzeigergerät für die Wiedergabe von Druckbehältertemperaturen im Schalt- und Anzeigenschrank (siehe Punkt III.3.3) und das Computerprogramm zum Zeitpunkt der Durchführung dieses Versuchs noch nicht an das Arbeiten mit zwei Nachkommastellen angepaßt waren. Zu Beginn der Thermostatisierung betrugen die Temperaturen des Autoklaven und der Luft im Thermostatenschrank 28,5 °C bzw. 28,9 °C. Da beide anfangs zu niedrig waren, wurde zunächst geheizt. Nach 6,4 Minuten erreichte die Luftthermostaten-temperatur eine Überschreitung der Solltemperatur des Autoklaven um 4 °C, was als Obergrenze für das Heizen festgelegt war. Um ein übermäßiges Überspringen der Temperatur der Luft im Thermostatenschrank zu verhindern, wurde daraufhin die Heizung deaktiviert. In den folgenden 17 Minuten erwärmte sich der Druckbehälter bis auf seine Solltemperatur. Die Luftthermostaten-temperatur nahm durch das Nachwirken der Heizung in dieser Zeit noch bis auf ein Maximum von 38,0 °C zu und begann anschließend damit abzufallen. Um ein weiteres Ansteigen der Temperatur des Autoklaven so weit als möglich zu vermeiden, wurde die Kühlung zum Zwecke der Anpassung der Luftthermostaten-temperatur aktiviert. Die Breite des Toleranzbandes um die Solltemperatur des Autoklaven zu höheren Temperaturen hin war in diesem Thermostatisierungsexperiment auf 0 °C eingestellt. Nach Verstreichen weiterer 17,6 Minuten wurde die Kühlung abgeschaltet. Weil die Temperatur des Druckbehälters bis auf maximal 31,4 °C übergeschwungen war, erfolgte dies erst mit Erreichen der für das Kühlen festgelegten Untergrenze bei einer die Solltemperatur des Autoklaven um 2 °C unterschreitenden Luftthermostaten-temperatur. In der folgenden Zeit sanken die Temperaturen des Druckbehälters und der Luft im Thermostatenschrank bei deaktivierter Kühlung ab. Nach dem Verstreichen von 3,7 Minuten fiel die Autoklaventemperatur erstmals um 0,1 °C unter ihren Sollwert. Die Luftthermostaten-temperatur betrug dabei 27,7 °C. Durch dieses Ereignis wurde die Heizung wieder aktiviert. Daraufhin erreichten nach weiteren 4,6 Minuten zeitgleich sowohl die Temperatur des Autoklaven als auch die der Luft im Thermostatenschrank kurzfristig den gewünschten Sollwert. Als dieser im Anschluß daran von der Luftthermostaten-temperatur zuerst überschritten wurde, erfolgte entsprechend der

Parameterfestlegung für die Breite des Toleranzbandes um die Solltemperatur des Autoklaven zu höheren Temperaturen hin sofort eine Aktivierung der Kühlung. In den folgenden 8 Minuten verblieb diese in diesem Zustand, da sich auch bei der Druckbehältertemperatur ein Überspringen einstellte. In dieser erreichte die Luftthermostatentemperatur einen Maximalwert von 31,6 °C. Die Temperatur des Autoklaven wurde hierin nie höher als 31,1 °C. Als der Druckbehälter seine Solltemperatur wieder genau angenommen hatte, wurde die Kühlung abgestellt, da die Luftthermostatentemperatur bereits darunter abgefallen war. Ein Einschalten der Heizung zur Anpassung der Luftthermostatentemperatur würde in so einer Situation dazu führen, daß die Temperatur des Autoklaven sehr bald wieder über ihren Sollwert angehoben werden würde. Gemäß der beschriebenen Programmierung der alternativen Temperaturregelung erfolgte das Aktivieren der Heizung erst 1,9 Minuten später, als die Druckbehältertemperatur wieder einen zu tiefen Wert annahm. Die Luftthermostatentemperatur, die zwischenzeitlich bis auf 29,3 °C abgesunken war, wurde dadurch in den anschließenden 2,7 Minuten bis auf 30,7 °C angehoben. Da die Druckbehältertemperatur währenddessen wieder ihren Sollwert annahm und weil durch die Lufttemperatur im Thermostaten die Untergrenze des Toleranzbandes erreicht wurde, welche zu 0,3 °C unter der Solltemperatur des Autoklaven liegend festgesetzt war, erfolgte eine Abschaltung der Heizung. Durch eine solche frühzeitige Deaktivierung wird das Überspringen der beiden Temperaturen über ihren Sollwert vermindert. Die Luftthermostatentemperatur erreichte im folgenden Regelzyklus nur noch eine Maximaltemperatur von 31,3 °C. Nach Ablauf einer Zeit von ca. 65 Minuten seit Beobachtungsbeginn kann die soeben beschriebene und in Abbildung III.51 dargestellte alternative Temperaturregelung als stabilisiert angesehen werden. Die durchschnittliche Dauer eines Regelzyklus, welcher aus einer Kühlphase, einer neutralen Phase und einer Heizphase besteht, betrug 10,2 Minuten. Wertet man die letzten 82 Minuten (8 Zyklen) des zweieinhalbstündigen Beobachtungszeitraums aus, so ergibt sich für die Autoklaventemperatur ein Mittelwert von 31,01 °C. Die Solltemperatur von 31,0 °C konnte durch die alternative Temperaturregelung demnach relativ schnell und mit hoher Genauigkeit eingestellt werden. Es traten Schwankungen der Druckbehältertemperatur von  $\pm 0,1$  °C auf. Für die Luftthermostatentemperatur läßt sich im gleichen Zeitraum ein Mittelwert von 30,51 °C errechnen. Sie schwankte hierin zwischen den Extremwerten 29,5 °C und 31,2 °C. Daß der Mittelwert der Luftthermostatentemperatur tiefer liegt als die Solltemperatur des Autoklaven, läßt sich verschiedentlich begründen. Zum einen spielen die Art und Weise der Regelung und die hierfür gewählten Parameter eine bedeutende Rolle. Zum anderen sind räumliche Temperaturunterschiede im Thermostatschrank (siehe Punkt III.3.2) und die unvermeidbaren Fehler in der Temperaturmessung (siehe Punkt III.3.4) in Betracht zu ziehen.

Eine weitere Thermostatisierung nach der alternativen Temperaturregelung zeigen die Kurvenverläufe in Abbildung III.52. Die Solltemperatur für den Autoklaven war hierin zu 32,0 °C vorgegeben. Im Gegensatz zu der in Abbildung III.51 gezeigten kann diese Thermostatisierung von Beginn des Beobachtungszeitraums an als stabilisiert betrachtet werden. Ein nicht unbedeutender Unterschied ist auch, daß die Temperatur des Autoklaven während der Durchführung der Regelung mit zwei Nachkommastellen Genauigkeit gemessen und aufgezeichnet wurde. Das Digitalanzeigergerät für die Wiedergabe von Druckbehältertemperaturen im Schalt- und Anzeigenschrank (siehe Punkt III.3.3) und das Computerprogramm waren mittlerweile hierfür angepaßt worden. Die Regelparameter für die Über- und Unterschreitung der Solltemperatur des Autoklaven durch die Luftthermostatentemperatur wurden mit 4 °C und 2 °C beibehalten. Für den Fall, daß die Druckbehältertemperatur genau ihrem Sollwert entspricht, wurde auf eine Anpassung der Temperatur der Luft im Thermostatschrank verzichtet. Wegen der mit gesteigerter Anzahl an Nachkommastellen gemessenen Autoklaventemperatur wäre deren genaue Übereinstimmung mit ihrem Sollwert ohnehin kaum aufgetreten. Das Toleranzband um die Solltemperatur des Autoklaven wurde somit in Richtung höherer und tieferer Temperaturen als unendlich breit festgelegt.

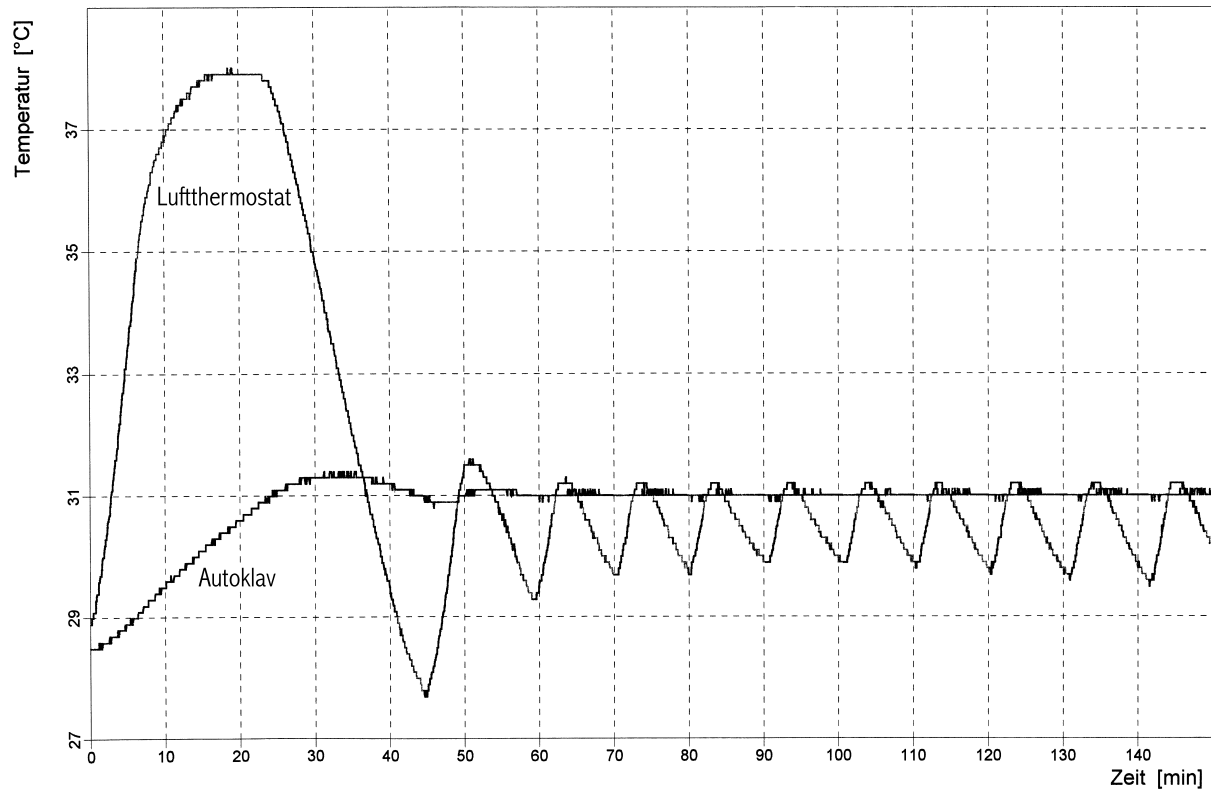


Abbildung III.51: Alternative Temperaturregelung gemäß Fließdiagramm 9  
(Solltemperatur: 31 °C; Überschreitung: 4 °C; Unterschreitung: 2 °C; Untertoleranz: 0,3 °C;  
Obertoleranz: 0 °C; Auflösung der Kurve zur Autoklaventemperatur: 0,1 °C).

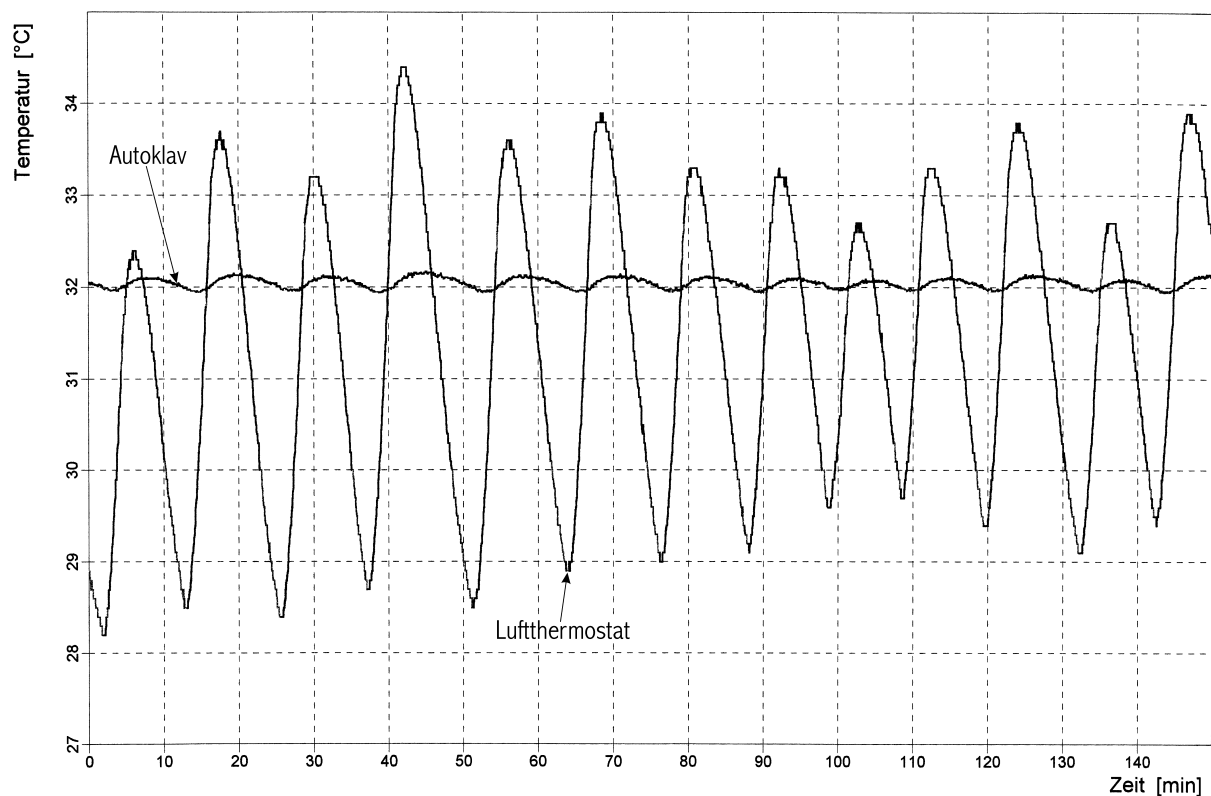


Abbildung III.52: Alternative Temperaturregelung gemäß Fließdiagramm 9  
(Solltemperatur: 32 °C; Überschreitung: 4 °C; Unterschreitung: 2 °C; Untertoleranz: unbe-  
grenzt; Obertoleranz: unbegrenzt; Auflösung der Kurve zur Autoklaventemperatur: 0,01 °C).

Während des zweieinhalbstündigen Beobachtungszeitraums wurden fast dreizehn abgeschlossene Regelzyklen durchlaufen. Die durchschnittliche Dauer eines einzelnen davon betrug 11,7 Minuten. Der Mittelwert für die Autoklaventemperatur läßt sich innerhalb des Zeitintervalls von 2 bis 142,6 Minuten (12 Zyklen) nach Beginn der Datenaufzeichnung zu 32,05 °C errechnen. Aufgrund des unterschiedlichen Wirkungsvermögens von Heizung und Kühlung ist er gegenüber der Solltemperatur leicht erhöht. Wegen der veränderten Regelweise wird der vorgegebene Sollwert für die Temperatur des Druckbehälters nicht mehr ganz so gut erreicht wie in dem Thermostatisierungsbeispiel, das durch Abbildung III.51 dargestellt ist. Innerhalb des betrachteten Zeitintervalls wurden für die Autoklaventemperatur maximal 32,17 °C und minimal 31,94 °C gemessen. Der Mittelwert bezüglich der Luftthermostatentemperatur errechnet sich hierin zu 31,29 °C. Maximal betrug die Temperatur der Luft im Thermostatschrank im betrachteten Zeitbereich 34,4 °C, minimal 28,2 °C. Die Schwankungen der Luftthermostatentemperatur sind in dem hier behandelten Thermostatisierungsbeispiel wesentlich größer als in dem, welches durch Abbildung III.51 veranschaulicht ist. Die Erklärung dafür liegt in der angewendeten Regelweise, welche keine Anpassung der Luftthermostatentemperatur vorsieht, wenn die Temperatur des Autoklaven ihrem Sollwert genau oder gut entspricht.

Nach den verschiedensten Programmierweisen ist es möglich, die Stärke der Schwankung der Temperatur des Luftthermostaten und damit auch des Druckbehälters beim Regeln nach der Autoklaventemperatur zu minimieren. Auch durch eine ganz besonders gute Optimierung wird es dabei jedoch nicht gelingen, das Schwingen vollständig zu unterdrücken. Die während der Regelzyklen stattfindenden Steigerungen und Absenkungen der Temperatur der Luft im Thermostatschrank bringen den Nachteil mit sich, daß länger andauernde Heizphasen zu durchlaufen sind. Diese sind dabei zeitlich um so ausgedehnter, je größer die Schwankungen der Luftthermostatentemperatur sind, die während des Regelns auftreten. Steht die Apparatur unter Druck, so verbindet sich mit den länger andauernden Heizphasen ein Problem. Der im Luftthermostaten eingebaute Wärmeaustauscher (27 in Abb. III.35), welcher zur Vorthermostatisierung des Kohlendioxids aus der Gasflasche dient, wird durch die im Schrank umgewälzte Luft intensiv umspült. Während längerer Heizphasen wird er deswegen relativ schnell erwärmt. Da sein Rauminhalt den größten Teil des Volumens des Vordruckbereiches ausmacht, führt dies dort je nach den herrschenden Druckbedingungen zu Druckerhöhungen, die erheblich groß sein können. Steigerungen um bis zu 60 bar wurden beobachtet [430]. Durch länger andauernde Heizphasen könnte es damit bei entsprechenden Arbeitsbedingungen zum Erreichen eines zu hohen Druckes und zum Ansprechen einer der Berstscheiben kommen. Auch wird die Qualität einer aktivierten Druckregelung durch große Steigerungen des Drucks im Vordruckbereich stark beeinträchtigt. Des weiteren besteht ein Problem im Zusammenhang mit dem Injizieren, wenn dabei nach der Methode des Ausspülens einer Probenschleife durch Kohlendioxid aus der Gasflasche (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) oder der des Überdruckausgleichs zwischen Vor- und Autoklavendruckbereich (siehe Punkt III.3.1.6.2) gearbeitet wird. Durch die Injektion kommt es hier nämlich zu einer merklichen Erwärmung des Druckbehälterinhalts. Erfolgt eine Temperaturregelung nach der Autoklaventemperatur, so wird dadurch eine deutlich verlängert andauernde Abkühlphase verursacht. Diese wiederum führt im Anschluß daran zu einer zeitlich ausgedehnten Heizphase, welche eine besonders große Drucksteigerung im Vordruckbereich bewirkt. Aus Sicherheitsgründen und auch aus experimentellen Gründen ist es deswegen geboten, die Temperaturregelung nicht nach dem Verfahren erfolgen zu lassen, welches sich an der Druckbehältertemperatur orientiert, wenn der Autoklav unter Druck gesetzt wird. Durch TRB 403 [447] ist vorgeschrieben, daß das Ansprechen von Druckentlastungseinrichtungen nach Möglichkeit vermieden werden muß. Die Methode der Temperaturangleichung an die Luftthermostatentemperatur ist deswegen zu bevorzugen. Sie wird gegenwärtig durch das Computerprogramm angewendet. Eine weitere Ver-

besserung der Thermostatisierung könnte möglicherweise durch eine zusätzliche Wasserthermostatisierung des Druckbehälters erreicht werden.

#### III.3.8.1.1.4 Druckregelung

Das Drucksystem der aufgebauten Hochdruckanlage setzt sich, so wie dies bei anderen Druckapparaturen auch der Fall ist, aus vielen Einzelbestandteilen zusammen. Hierzu zählen der Autoklav, Rohre, Fittingkörper, Ventile, Pumpen, Kapillaren und weitere Gerätschaften. Dementsprechend gibt es auch viele Verknüpfungsstellen, welche alle eine möglichst gute Dichtigkeit aufweisen sollen. Durch die Anwendung geeigneter Dichtungsmethoden und eine sachgerechte Handhabung kann es gelingen, ausgezeichnete Druckfestigkeiten zu erzielen (siehe Punkt III.3.1.9). Dennoch wird es nie möglich sein, eine absolute Dichtigkeit des gesamten Drucksystems zu erreichen. Ohne eine korrigierende Maßnahme ist ein gewisser Druckverlust im Laufe der Zeit unumgänglich.

Damit Experimente auch über größere Zeiträume hinweg unter annähernd gleichbleibenden Druckbedingungen durchgeführt werden können, wurde das Computerprogramm mit einer Druckregelungsfunktion ausgestattet. Hierbei ist es durch geeignetes Betätigen der Kolbenmembrandosierpumpe (P1 gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.3) und des pneumatisch betriebenen Absperrventils (PV gemäß Tab. III.1; siehe Punkt III.3.1.4) ermöglicht, einen bestimmten Solldruck im Autoklaven einzustellen und aufrechtzuerhalten. Alle notwendigen Druckregelparameter (Solldruck, Druckunterschreitung, Überdruck) können durch die hierfür vorgesehenen Eingabefelder und Funktionselemente auf den Registerseiten „Kontrolle“ und „Kinetik“ festgelegt werden (siehe die Punkte III.3.8.1.1.1 und III.3.8.1.2.1).

Prinzipiell funktioniert die Druckregelung folgendermaßen: Während des Druckaufbaus wird das pneumatisch betätigte Absperrventil bei laufender Pumpe so lange geöffnet gehalten, bis der Druck im Autoklaven den um eine bestimmte Druckunterschreitungstoleranz verminderten Solldruck erreicht oder übertroffen hat. Die Toleranz zu niedrigeren Drücken hin ist notwendig, um zu verhindern, daß der Sollwert durch die Druckregelung ständig leicht überschritten wird. Durch eine Anpassung dieses variabel einstellbaren Parameters an die gegebenen Bedingungen kann der Mittelwert des Drucks im Autoklaven genau an den Solldruck angeglichen werden. Nach dem Schließen des Ventils wird im Vordruckbereich noch ein geringer Überdruck gegenüber dem Autoklavendruckbereich aufgebaut. Dessen Betrag kann ebenfalls speziell an die gegebenen Anforderungen angepaßt werden. Der Überdruck im Vordruckbereich ist aus mehreren Gründen erforderlich. Zum einen ist er Voraussetzung dafür, daß zu jeder Zeit sofort Kohlendioxid in den Druckbehälter zudosiert werden kann. Er soll nicht erst noch unter Zeitverlust durch die Pumpe aufgebaut werden müssen. Zum anderen soll der Vordruckbereich vor einer schleichenden Verunreinigung geschützt werden. Steht er unter einem höheren Druck als der Autoklavendruckbereich, so verhindert dies wirkungsvoll, daß während der Phasen, in denen das pneumatisch betriebene Absperrventil geöffnet ist, trotz der eingebauten Rückschlagventilsicherung Stoffe aus dem Druckbehälter eindringen und sich langsam anreichern. Für die Wahl des einzustellenden Überdrucks ist zu beachten, daß Rückschlagventile erst ab einer gewissen Druckdifferenz in Durchlaßrichtung öffnen (siehe Punkt III.3.1.5.2). Bei der Verwendung der Doppelrückschlagklappe hat es sich für das Druckregeln bewährt, einen Überdruck von ca. 5 bar zu gewährleisten. Fällt der Druck im Autoklaven wegen eines Temperatureffekts oder wegen Undichtigkeiten unter den um die Druckunterschreitungstoleranz verminderten Solldruck, so wird das pneumatisch betätigte Absperrventil geöffnet. Durch den folgenden Druckausgleich zwischen Vor- und Autoklavendruckbereich wird der Druck im Druckbehälter wieder über seinen festgelegten Mindestwert angehoben. Das pneumatisch betriebene Absperrventil wird daraufhin geschlossen und der abgesunkene Druck im Vordruckbereich wird durch die Aktivität der Pumpe so lange er-



hört, bis der festgelegte Überdruck gegenüber dem Autoklavendruckbereich wieder erreicht oder überschritten ist.

Um während des Druckregelns allzu schnelle Druckanstiege vor allem im Vordruckbereich zu verhindern, ist es wichtig, die Förderrate der Kolbenmembrandosierpumpe an die Gegebenheiten anzupassen. Während beim Aufbauen von Druck eine große Förderleistung erforderlich ist (vorzugsweise 100 %), ist zum Nachregeln eine kleine geeigneter. Die Mikrometerschraube der Pumpe ist zum entsprechenden Zeitpunkt so zu justieren, daß der vorgesehene Überdruck im Vordruckbereich während der Druckregelung nur wenig überschritten wird. Ist die Förderrate der Kolbenmembrandosierpumpe zu groß eingestellt, dann bilden sich dort schnell Drücke aus, welche zu hoch für ein feines Nachdosieren von Kohlendioxid in den Autoklaven sind. Dadurch kann die Qualität der Druckregelung erheblich beeinträchtigt werden. Das Optimum der Förderleistung ist abhängig von der Höhe des festgelegten Solldrucks und von der Dichtigkeit des Drucksystems. Der Experimentator muß es mit seinem Geschick und seiner Erfahrung per Hand den gegebenen Erfordernissen nach einstellen.

Wird während einer Kinetikmessung eine Injektion nach der Methode des Ausspülens einer Probenschleife durch Kohlendioxid aus der Gasflasche vorgenommen, so resultiert daraus eine starke Drucksteigerung. Der zu Beginn des Experiments eingestellte Solldruck wird dadurch weit überschritten. Ohne eine eingreifende Maßnahme könnte der Druck im Autoklaven anschließend für längere Zeit nicht mehr konstant gehalten werden. Erst wenn er durch Undichtigkeiten bedingt wieder auf das Ausgangsniveau zurückgefallen ist, könnte durch die bestehende Druckregelung wieder eingewirkt werden. Aus diesem Grunde wurde es ermöglicht, daß während einer Kinetikmessung ein neuer Solldruck und dazu passende Druckregelparameter vorgegeben werden können, wenn durch das Computerprogramm geregelt wird (siehe Punkt III.3.8.1.2.2). Die Wahl des neuen Sollwerts ist dabei durch den Programmanwender so zu treffen, daß dieser nur wenig über dem Druck im Autoklaven liegt, welcher sich in Folge der Injektion einstellte. Im Anschluß an die Parameterveränderung wird zunächst der Vordruck in entsprechender Weise angepaßt, ehe ein genaues Erreichen des geänderten Solldrucks im Autoklaven angestrebt wird. Das Öffnen des pneumatisch betriebenen Absperrventils wird dabei erst dann wieder zugelassen, wenn der Druck im Vordruckbereich den Solldruck im Autoklaven um mindestens den festgelegten Überdruck überschreitet. Ist der Druck im Druckbehälter größer als der Vordruck, so kann es nämlich trotz der verwendeten Doppelschlagklappen zu einer gewissen Verunreinigung des Vordruckbereiches kommen.

Das Druckregelverfahren durch den Computer (siehe Fließdiagramm 5) wird durch Anwenden der zugehörigen Prozedur ausgeführt, welche durch den aktivierten Haupttimer des Computerprogrammes im Takt von einer Sekunde abgearbeitet wird. Um die in seltenen Fällen auftretenden Arbeitsfehler des Mikrocontrollers automatisch zu korrigieren, werden wie bei der Temperaturregelung die Regelbefehle immer erteilt (siehe Punkt III.3.8.1.1.3). Es wird keine Rücksicht darauf genommen, ob sie den Einstellungen des Computerprogrammes nach notwendig sind oder nicht.

Ist der Druck im Autoklaven geringer als sein um die eingestellte Druckunterschreitungstoleranz verminderter Solldruck, so wird überprüft, ob gegenwärtig eine Vordruckanpassung anläßlich der Veränderung des Autoklavensolldrucks während einer Kinetikmessung vorgenommen wird. Wenn dies nicht der Fall ist, so erhält der Kleinrechner die Befehle, daß das pneumatisch betätigte Absperrventil zu öffnen und die Kolbenmembrandosierpumpe zu aktivieren ist. Wird dagegen gerade eine Vordruckanpassung durchgeführt, so wird kontrolliert, ob der Druck im Vordruckbereich schon größer oder gleich dem Solldruck des Autoklaven zuzüglich des festgelegten Überdrucks ist. Nur wenn dies so ist, erfolgt hierauf eine Deaktivierung der Vordruckanpassung, was sich jedoch erst beim nächsten Prozedurdurchlauf auswirkt. Auf jeden Fall wird dem Mikrocontroller anschließend der Befehl erteilt, daß die Pumpe einzuschalten ist. Dies macht auch dann Sinn, wenn soeben eine Deaktivierung der Vordruckanpassung erfolgte, da in der Abarbeitung der Druckregelungsprozedur eine Sekun-

de später mit dem Öffnen des Ventils und der Erfordernis zu pumpen zu rechnen ist. Auf eine Abschaltung, welche ohnehin nur von sehr kurzer Dauer wäre, wird in diesem Fall verzichtet.

Sollte der Druck im Autoklaven dagegen größer oder gleich dem um die eingestellte Druckunterschreitungstoleranz verminderten Solldruck sein, so wird der Druck im Vordruckbereich dahingehend überprüft, ob er kleiner als der Autoklavensolldruck zuzüglich des festgelegten Überdrucks ist. Wenn dies so ist, dann werden dem Mikrocontroller die Befehle erteilt, daß die Kolbenmembrandosierpumpe einzuschalten und das pneumatisch betriebene Absperrventil in den geschlossenen Zustand zu bringen ist. Anderenfalls erhält er Kommandos, welche das Abschalten der Pumpe und das Schließen des Ventils bewirken.

Ein Beispiel für eine Regelung des Drucks im Autoklaven auf den Sollwert 250,0 bar zeigt Abbildung III.53. Die Parameter Druckunterschreitung und Überdruck waren hierbei auf 1,0 bar bzw. 5,0 bar eingestellt, und die Förderleistung der Kolbenmembrandosierpumpe betrug 30 %. Eine Vordruckanpassung wurde nicht durchgeführt. Während des Druckregels erfolgte eine Thermostatisierung durch den Luftthermostaten auf eine Temperatur von 25 °C.

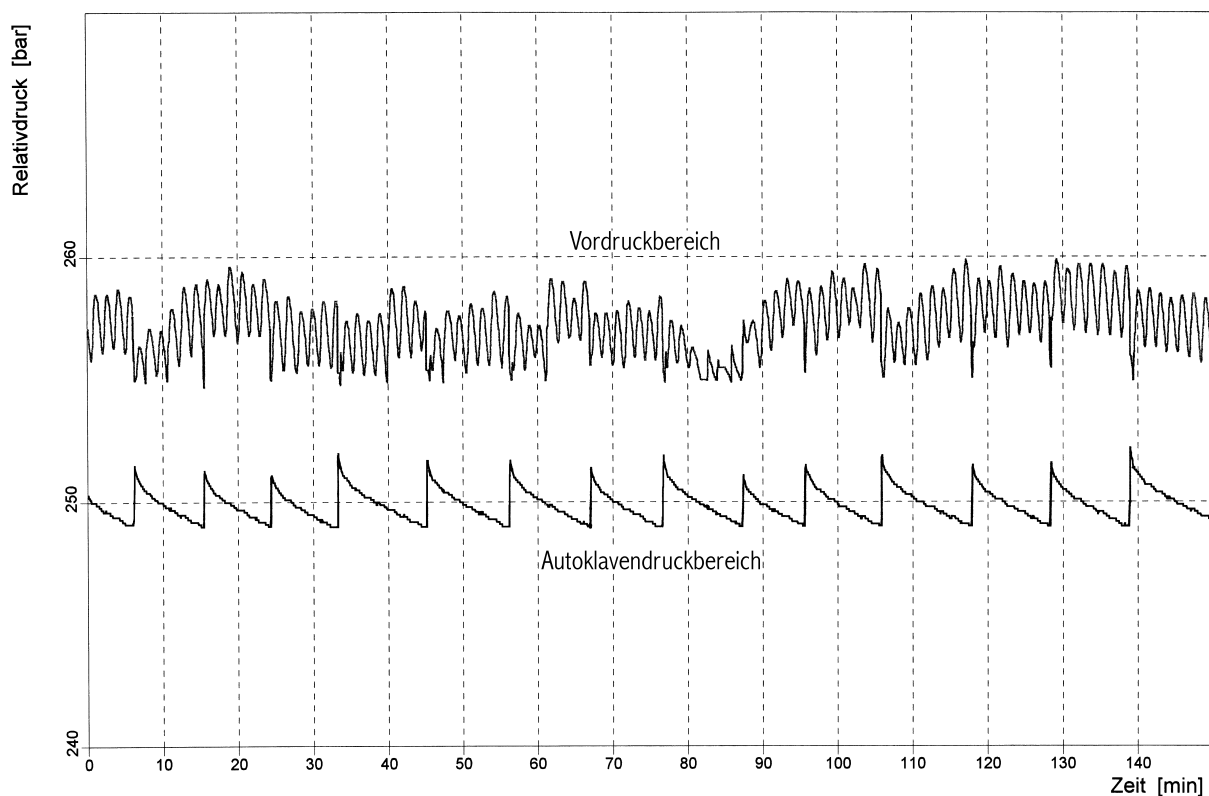


Abbildung III.53: Druckregelung gemäß Fließdiagramm 5 (Solldruck: 250,0 bar; Überdruck: 5,0 bar; Druckunterschreitung: 1,0 bar; Förderleistung 30 %; Thermostatisierung: 25,0 °C).

In Abbildung III.53 sei der Zeitraum zwischen dem ersten und dem letzten Öffnen des pneumatisch betätigten Absperrventils genauer betrachtet. Diese beiden Ereignisse fanden 6,1 Minuten und 138,8 Minuten nach Beginn der Datenaufzeichnung statt. Der Druck im Vordruckbereich betrug hierin im Mittel 256,83 bar. Dabei bewegte er sich zwischen dem Minimalwert 254,6 bar und dem Maximalwert 259,9 bar. Die Schwankungen des Vordrucks rühren überwiegend von den kurzen Heiz- und Kühlphasen der Thermostatisierung durch den Luftthermostaten her. Weil der im Thermostatenschrank verwendete Wärmeaustauscher (27 in Abb. III.35; siehe die Punkte III.3.1.5.3 und III.3.2) von der dort umgewälzten Luft intensiv umspült wird und weil sein Rauminhalt den größten Teil des Volumens des Vordruckbereiches ausmacht, wirken sich Temperaturveränderungen schnell und relativ stark aus. Um den Druck im Vordruckbereich auf seinem festgelegten Mindestwert oder darüber zu halten, muß-

te die Kolbenmembrandosierpumpe nicht mehr als 20mal kurzfristig eingeschaltet werden. Für den Druck im Autoklaven läßt sich im betrachteten Zeitraum ein Mittelwert von 249,84 bar errechnen. Minimal betrug er hierin 249,0 bar, maximal 252,0 bar. Durchschnittlich wurde der Druck im Autoklaven alle 10,2 Minuten durch Öffnen des pneumatisch betätigten Absperrventils nachkorrigiert, da er unter die Toleranzgrenze der Solldruckunterschreitung gefallen war. Druckregelungsversuche in anderen Druckbereichen zeigten, daß die Regelgenauigkeit für den Druck im Autoklaven auch von der Höhe des festgelegten Sollwerts abhängt. Bei geeigneter Wahl der Druckregelparameter und der Einstellung der Förderrate der Kolbenmembrandosierpumpe läßt sich der Solldruck unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens im Druckgebiet ab etwa 100 bar mit einer Regelgenauigkeit von besser als  $\pm 1\%$  einstellen, was als sehr gut bewertet werden kann. Die auftretenden geringen Solldruckschwankungen wirken sich auf die Geschwindigkeit ablaufender chemischer Reaktionen und die Qualität einer spektroskopischen Messung kaum aus. Ihr Einfluß kann vernachlässigt werden.

Um während einer Kinetikmessung eine möglichst gute Genauigkeit des Timers, welcher für die Erfassung spektroskopischer Daten in gleichen Zeitabständen sorgt, zu gewährleisten, ist es ermöglicht, daß die Aufgabe der Regelung von Temperatur und Druck dem Mikrocontroller übertragen wird (siehe die Punkte III.3.8.1.2.1 und III.3.8.1.2.2). Der Haupttimer des Computerprogrammes wird dann abgeschaltet und kann somit die Genauigkeit des Kinetiktimmers nicht mehr beeinträchtigen. Erfolgt während einer Kinetikmessung eine Druckregelung durch den Mikrocontroller, so geschieht dies sehr ähnlich dem bereits beschriebenen Regelprinzip. Eine Vordruckanpassung nach einer Injektion, die zu einer Drucksteigerung im Autoklaven führte, ist hier jedoch nicht möglich. Um diese Funktion noch zu realisieren, müßte das im Kleinrechner ablaufende Programm in entsprechender Weise geändert und anschließend dem EPROM-Chip aufgeprägt werden. Hierfür wäre der Dienst der für die Chemiefakultät zuständigen Elektronikwerkstatt in Anspruch zu nehmen.

Die Druckregelungsprozedur des Mikrocontrollers (siehe Fließdiagramm 8) hat den folgenden vereinfachten Ablauf: Wird festgestellt, daß der Druck im Autoklaven geringer ist als sein um die Druckunterschreitungstoleranz verminderter Solldruck, so schaltet der Kleinrechner die Kolbenmembrandosierpumpe ein und öffnet das pneumatisch betriebene Absperrventil. Ist dies nicht der Fall, so wird überprüft, ob der Druck im Vordruckbereich geringer ist als der Solldruck des Autoklaven zuzüglich des festgelegten Überdrucks. Wenn dem so ist, dann aktiviert der Mikrocontroller die Pumpe und schließt das Ventil. Anderenfalls werden die Kolbenmembrandosierpumpe abgeschaltet und das pneumatisch betriebene Absperrventil geschlossen. Durch den Mikrocontroller werden keine überzähligen Aktionen vorgenommen. Liegt der für ein Gerät erforderliche Zustand den Programmeinstellungen des Kleinrechners nach schon vor, so unterbleibt die entsprechende Veranlassung. Hierbei wurde bislang kein Auftreten von Fehlern beobachtet.

Wird während einer Kinetikmessung durch den Mikrocontroller geregelt, so ist dies mit der bestehenden Programmierung nur in der Weise möglich, daß sowohl eine Temperatur- als auch eine Druckregelung durchgeführt wird. Sollte es jedoch gewünscht sein, daß nur ein Regeln der Temperatur erfolgt, so kann das Druckregeln dadurch wirkungslos gemacht werden, daß dem Mikrocontroller ein sehr niedriger Solldruck übergeben wird, welcher unmöglich jemals einstellbar ist. Werden zum Beispiel -10 bar als Sollwert für den Druck im Autoklaven gewählt, so bleiben die Kolbenmembrandosierpumpe immer abgeschaltet und das pneumatisch betätigte Absperrventil stets geschlossen.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß mit dem Aufrechterhalten eines bestimmten Solldrucks im Autoklaven durch Nachdosieren von Kohlendioxid ein Verdünnungseffekt einhergeht. Dies begründet sich dadurch, daß gleichzeitig mit dem an Undichtigkeitsstellen entweichen-

den Gas auch gelöste Stoffe aus dem Druckbehälter austreten. Somit ist es zwar möglich, einen bestimmten Solldruck im Autoklaven dauerhaft beizubehalten, nicht aber die Konzentration einer darin in Lösung befindlichen Substanz. Die einzig mögliche Abhilfemaßnahme hiergegen ist es, immer ganz besonders auf eine gute Dichtigkeit aller Verknüpfungsstellen des Autoklavendruckbereiches zu achten.

#### III.3.8.1.1.5 Sicherheitsüberwachung

Aus Gründen der Sicherheit und um die Apparatur vor Schäden zu bewahren, wird bei aktivem Haupttimer durch das Computerprogramm in jeder Sekunde eine Sicherheitsüberwachung durchgeführt. Sie ähnelt einer redundant angewandten MSR-Sicherheitseinrichtung nach AD-Merkblatt A6 [490].

Die im Sekundentakt durchlaufene Prozedur hat folgenden Ablauf (siehe Fließdiagramm 6): Wurde die Sicherheitsüberwachung nicht durch den Programmanwender ausgesetzt, so wird überprüft, ob ein aktueller Temperatur- oder Druckwert den entsprechenden für ihn vorgegebenen Maximalwert überschreitet. Ist dies der Fall, so werden Notmaßnahmen eingeleitet. Dies beinhaltet, daß der Haupttimer und alle laufenden Regelungen abgestellt werden und daß ein Ausnahmetimer aktiviert wird. Letzterer sorgt durch wiederholte Befehle an den Mikrocontroller dafür, daß die Kolbenmembrandosierpumpe abgestellt, das pneumatisch betriebene Absperrventil geschlossen, die Heizung deaktiviert und die Kühlung eingeschaltet wird. Um im Folgenden Fehlbedienungen durch voreiliges Handeln zu verhindern, werden auf der Registerseite „Kontrolle“ nach Einstellen der Kontrollmodi „Steuern“ für Temperatur und Druck sämtliche BitButtons und RadioButtons für eine Benutzung gesperrt. Anschließend erscheint ein Dialog, der das Auftreten einer Maximalwertsüberschreitung meldet und durch den die Frage gestellt wird, ob die eingeleiteten Notmaßnahmen ausgesetzt werden sollen. Bei Bejahen werden alle Knöpfe wieder bedienbar gemacht, der Ausnahmetimer wird abgestellt, die Kühlung wird ausgeschaltet, und der Haupttimer wird wieder in den aktiven Zustand versetzt. Außerdem bestätigt eine Meldung das Aussetzen der Sicherheitsüberwachung. Von diesem Moment an gibt es von Seiten des Computerprogrammes her keine Maßnahmen mehr, die vor zu hohen Temperaturen oder Drücken schützen. Der Experimentator übernimmt damit die volle Verantwortung für sein weiteres Handeln. Bei Verneinen der Frage, ob die Notmaßnahmen ausgesetzt werden sollen, verschwindet der Dialog. Er kann jederzeit durch Drücken der ESC-Taste wieder aufgerufen werden, solange der Ausnahmetimer aktiv ist. Die voreingestellten Parameter für Maximaldruck und Maximaltemperatur, welche die Schwelle für die Auslösung der Notmaßnahmen darstellen, können auf der Registerseite „Sonstiges“ (siehe Punkt III.3.8.1.6) den momentanen Erfordernissen, die sich aus dem jeweils aktuellen Apparaturaufbau ergeben, angepaßt werden. Man beachte hierzu auch die Ausführungen unter Punkt III.3.1.1.3 zum maximalen Arbeitsdruck. Wenn die Sicherheitsüberwachung nach Auftreten einer Maximalwertsüberschreitung durch den Programmanwender ausgesetzt wurde, so wird bei jedem Prozedurdurchlauf überprüft, ob die Temperaturen des Luftthermostaten und des Autoklaven die festgesetzte Maximaltemperatur um mehr als 0,3 °C unterschreiten und ob die Drücke im Vor- und Autoklavendruckbereich beide um mehr als 5 bar geringer sind als der vorgegebene Maximaldruck. Sollte dies der Fall sein, so wird die in den passiven Zustand versetzte Sicherheitsüberwachung automatisch wieder aktiviert.

Wird während der Aktivität des Haupttimers des Computerprogramms der Stecker des in den Druckbehälter eingeschraubten Pt 100-Widerstandsthermometers (siehe Punkt III.3.1.1.2.3) abgezogen, so kommt es im Programmablauf zu einer Komplikation. Folgendes geschieht: Aufgrund des Trennens der Steckverbindung (siehe Abb. III.4) zeigt das Digitalanzeigergerät im Schalt- und Anzeigenschrank (siehe Punkt III.3.3), welches die Temperatur des Druckbe-

hälters wiedergibt, einen Fühlerbruch durch Ausgabe des Codes „FBF“ an. Fordert der Mikrocontroller in dieser Situation eine Autoklaventemperatur an, so erhält er daraufhin als Antwort den Wert 999,9 °C. Letzterer wird anschließend an das Computerprogramm weitergegeben. Gemäß seiner Programmierung errechnet dieses hieraus eine Druckbehältertemperatur von 99,99 °C. Da als Maximalwert für die Temperatur höchstens 60 °C festgelegt sein können, ist dieser Wert auf alle Fälle zu groß, um noch als regulär akzeptiert zu werden. Durch die Sicherheitsüberwachung wird im Folgenden eine vermeintliche Temperaturüberschreitung registriert, und als Konsequenz werden die beschriebenen Notmaßnahmen eingeleitet. Das Trennen der Steckverbindung des in den Druckbehälter eingeschraubten Pt100-Widerstandsthermometers ist folglich zu unterlassen, solange auf Veranlassung des Computerprogramms Daten durch den Mikrocontroller von den Digitalanzeigergeräten eingeholt werden. Durch eine entsprechende Programmierung ist es leicht möglich, auf den Erhalt des Wertes 99,99 °C für die Autoklaventemperatur eine Ausnahmeroutine mit speziellen Aktionen folgen zu lassen. Bislang wurde auf eine diesbezügliche Programmänderung verzichtet, da keine dringende Notwendigkeit hierfür bestand.

Wird während einer Kinetikmessung die Aufgabe des Regelns von Temperatur und Druck vom Mikrocontroller übernommen, so findet während dieser Zeit keine vergleichbare Sicherheitsüberwachung statt. Um diese Funktion auch in dieser Betriebsweise noch zu realisieren, müßte das im Kleinrechner ablaufende Programm in entsprechender Weise erweitert und anschließend dem EPROM-Chip aufgeprägt werden. Der Dienst der für die Chemiefakultät zuständigen Elektronikwerkstatt wäre hierfür in Anspruch zu nehmen.

#### III.3.8.1.2 Kinetikmessung

Auf der Registerseite „Kinetik“ des entwickelten Computerprogramms können für eine durchzuführende Kinetikmessung wichtige Voreinstellungen getroffen und abzuspeichernde Notizen gemacht werden. Der Start eines Meßablaufs erfolgt ebenfalls von hier aus. Durch diese Aktion wird ein bildschirmfüllendes Programmformular aufgerufen, welches in modaler Weise angezeigt wird. Ein Benützen des zuvor aktiven Hauptformulars ist dabei erst wieder möglich, wenn das gerade geöffnete untergeordnete Formular geschlossen wurde. Letzteres dient zur Durchführung aller für eine Kinetikmessung notwendigen Prozeduren.

##### III.3.8.1.2.1 Vorbereitung

Im linken oberen Teil der Registerseite „Kinetik“ (siehe Abb. III.54) befindet sich ein Gruppenfeld, welches die Beschriftung „Notwendige Eingaben“ trägt. Der Start einer Kinetikmessung kann erst dann erfolgen, wenn alle Editierfelder innerhalb dieser GroupBox gültige Eintragungen enthalten.

Dazu gehört, daß ein Name für die Datei angegeben wird, in welcher die aus einer Messung resultierenden Extinktionsdaten abgespeichert werden sollen. Als Dateinamenserweiterung muß dabei die Extension \*.kin verwendet werden. Auf der Registerseite „3D-Darstellung“ (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) können Extinktionsdaten nämlich nur aus Dateien, welche diesem Format entsprechen, in das Diagramm zur dreidimensionalen Darstellung von Meßwerten eingeladen werden. Ein Button, der die Aufschrift „Durchsuchen“ trägt, ermöglicht das Öffnen eines Speicherdialogs (SaveDialog-Komponente). Dieser ist vor allem dafür praktisch, den Inhalt von Verzeichnissen nach bereits verwendeten Dateinamen einzusehen. Auf keine Art und Weise ist es möglich, eine Kinetikmessung mit einem Dateinamen zu starten,

der zum Überschreiben einer bereits bestehenden Datei führen würde, ohne daß durch das Programm in einem Dialog noch einmal nachgefragt wird, ob dies wirklich gewünscht ist.

Des weiteren ist es unerlässlich, daß für eine durchzuführende Kinetikmessung ein Meßinkrement vorgegeben wird, mit dem die aufeinanderfolgenden Einzelspektren erstellt werden sollen. Nach dem Starten des Meßablaufs wird diese Größe an den Kinetiktimer (Timer-Komponente) übergeben, der für die Erfassung der spektroskopischen Meßdaten zuständig ist. Es muß angemerkt werden, daß das vorgegebene Meßinkrement nicht mit sehr guter Genauigkeit eingehalten wird. Die Timer-Komponente von Delphi ist mit dem Timer des Betriebssystems Windows in direkter Weise verknüpft. Dieser funktioniert auf der Grundlage eines Hardware-Timer-Interrupts, welcher maximal 18,2mal pro Sekunde auftritt [491]. Die Ungenauigkeit der Timer-Komponente muß demnach zu mindestens 55 ms veranschlagt werden. Durch Windows-Ereignisse, die durch das Betriebssystem vorrangig abgearbeitet werden, kann der Zeitfehler noch vergrößert werden. Während einer Kinetikmessung sollten deswegen sämtliche Operationen, die nichts mit der Datenerfassung zu tun haben, weitestgehend unterlassen werden. Wegen der relativ großen Ungenauigkeit der verwendeten Timer-Komponente ist die aufgebaute Apparatur besser für die Untersuchung von langsam verlaufenden Kinetiken geeignet. Mit größer werdenden Meßinkrementen zwischen zwei Datenerfassungen vom Spektrometer fällt der vorhandene Zeitfehler relativ gesehen immer weniger ins Gewicht. Es wurde versucht, eine bessere Zeitgenauigkeit durch eine über das Internet<sup>42</sup> als Freeware erhaltene Timer-Komponente mit dem Namen TZtimer<sup>43</sup> zu erzielen. Dieser Timer nimmt das Windows-Betriebssystem unter Kontrolle, unterbindet Botschaften und arbeitet im Realzeitbetrieb. Ein großer Nachteil bei Verwendung dieser Komponente ist, daß weder ein Maus- noch ein Tastenbetrieb des Computerprogrammes möglich ist, wenn sie sich im aktiven Zustand befindet. Abgestellt werden kann der Timer nur durch einen Programmbehl. Da die Komponente TZtimer zusätzlich nicht fehlerfrei funktioniert, wurden weitere Arbeiten damit eingestellt. Von Seiten der Software könnte eine genauere Zeitbasis für Kinetikmessungen möglicherweise durch den zur Unit *mmsystem* gehörenden Multimedia-Timer erzielt werden. Auch eine direkte Windows-API-Programmierung ist eine denkbare Lösung. Durch den Bau eines im Realzeitbetrieb arbeitenden zusätzlichen Mikrocontrollers, der Meßwerte vom Spektrometer einholt, zwischenspeichert und nach einer Messung an den Computer weitergibt, könnte eine verbesserte Zeitgenauigkeit von Seiten der Hardware her erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung eines moderneren Spektrometers mit integriertem Timer (siehe auch Punkt III.3.6.2.4).

Unterhalb der soeben beschriebenen GroupBox befindet sich ein weiteres Gruppenfeld. Es trägt die Beschriftung „Optionale Eingaben“. Mehrere enthaltene Editierfelder sind für die Eingabe bestimmter Informationen vorgesehen. Diese sind Angaben zu den bei einem Versuch verwendeten Stoffen und ihren eingesetzten Mengen bzw. zu Konzentration, Volumen und Lösungsvermittler der injizierten Lösung. In einer ComboBox kann die verwendete Lichtquelle ausgewählt werden. Das Editierfeld darunter ist bei Einsatz der Wolfram-Halogen-Lampe für eine Angabe der Spannung vorgesehen, mit der diese betrieben wird. Des weiteren steht ein großes Eingabefeld (RichEdit-Komponente) zur Verfügung, in das beliebige weitere Notizen eingetragen werden können. Für den Start einer Kinetikmessung ist es nicht zwingend erforderlich, daß die Eingabefelder der gerade beschriebenen GroupBox ausgefüllt werden. Wenn keine unbedeutende Testmessung gemacht wird, ist es aber empfehlenswert, die zu Informationszwecken dienenden Angaben einzutragen. Sie werden nach einer Messung zusammen mit den errechneten Extinktionsdaten abgespeichert. Beim Einladen der entsprechenden Daten in das Diagramm zur dreidimensionalen Darstellung von Meßwerten

<sup>42</sup> Delphi Super Page (DSP): <http://delphi.icm.edu.pl> (Stand: 08.08.1997)

<sup>43</sup> A. Baars. *TZtimer – High Performance Timer Component*, Version 1.00; (1997)

auf der Registerseite „3D-Darstellung“ (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) werden die festgehaltenen Informationen und Notizen wieder in die zugehörigen Editierfelder eingetragen.

Im rechten oberen Teil der Registerseite „Kinetik“ befindet sich ein Gruppenfeld, welches die Beschriftung „Programmeinstellungen“ trägt. Anhand mehrerer hierin enthaltener Kontrollkästchen (CheckBox-Komponenten) können Vorgaben darüber gemacht werden, in welcher Art und Weise die Prozedur des Meßablaufs genau vorgenommen werden soll.

Wird die CheckBox mit der Beschriftung „externe Regelung“ nicht mit einem Häkchen versehen, so erfolgt eine gewünschte Regelung von Druck und Temperatur während der Kinetikmessung vom Computer aus. Dies ist insofern mit einem Nachteil verbunden, weil während der Hauptmessung neben dem Kinetiktimer noch der Haupttimer aktiv sein muß, der den Empfang von aktuellen Zustandsdaten vom Mikrocontroller veranlaßt. Die Genauigkeit des Kinetiktimers wird dadurch etwas beeinträchtigt. Als Abhilfe hiergegen ist es möglich, die Aufgabe des Regels von Druck und Temperatur für die Dauer der Kinetik-Hauptmessung dem Mikrocontroller zu übertragen. Der Haupttimer kann dann während dieser Zeit deaktiviert werden, was bewirkt, daß keine Störungen mehr von ihm ausgehen. Mit dem Anhaken der CheckBox mit der Beschriftung „externe Regelung“ werden in der GroupBox mit dem Titel „Regeleinstellungen und Konstanten“ sämtliche vorhandenen Kontrollkästchen aktiviert. Werden dort Vorgaben für ein Regeln gemacht, dann erhält der Mikrocontroller zu Beginn der Kinetik-Hauptmessung einen Regelbefehl.

Soll eine Kinetikmessung unter Anwendung des Referenzverfahrens bezüglich der von der Lichtquelle abgegebenen Lichtintensität erfolgen, so ist das Kontrollkästchen mit der Beschriftung „Referenzverfahren“ mit einem Häkchen zu versehen. Während des Meßablaufs werden dann vom Referenzlichtdetektor Werte abgefragt, die anschließend für die rechnerische Bestimmung der Extinktionsdaten herangezogen werden. Bleibt das Kontrollkästchen unangehakt, so wird die Kinetikmessung ohne Lichtintensitätsvergleich durchgeführt.

Wird die CheckBox mit der Beschriftung „Injektion“ mit einem Haken versehen, dann wird das elektrisch betriebene Injektionsventil sofort nach Einleiten der Kinetik-Hauptmessung dazu veranlaßt, von der Belade- auf die Injektionsstellung umzuschalten. Vor allem, wenn die Hochdruckanlage nach Apparaturaufbau 2 (siehe Punkt III.1) betrieben wird, ist diese Aktion sinnvoll. Eine umwälzende HPLC-Pumpe sollte hierbei bereits vor Einleiten der Hauptmessung aktiv sein. Nach dem Auslösen der Letzteren fördert die Pumpe dann gleich danach nicht mehr im Leerlauf, sondern durch die am Injektionsventil angeschlossene Probenschleife hindurch, und es erfolgt eine Injektion. Auf diese Weise kommt es zu keinen Zeitverlusten zu Beginn einer Hauptmessung. Bleibt das gerade behandelte Kontrollkästchen unangehakt, so wird kein Wechsel der Injektionsventilstellung zu Anfang einer Kinetik-Hauptmessung ausgelöst. Das Schalten des Ventils kann dann manuell durch die hierfür auf dem Formular des Meßablaufs bereitgestellten Knöpfe erfolgen (siehe Abb. III.58).

Bei Anhaken der CheckBox mit der Beschriftung „Graphik“ wird jedes achte ermittelte Extinktionsspektrum während des Ablaufs einer Kinetik-Hauptmessung in eine dreidimensionale Darstellung eingetragen. Dem Experimentator ist es dadurch ermöglicht, die Entwicklung einer Messung mitzuverfolgen. Von Nachteil ist hierbei jedoch, daß der Kinetiktimer durch das Zeichnen in seiner Genauigkeit beeinträchtigt wird. Je kleiner das Meßinkrement zwischen den einzelnen spektroskopischen Messungen ist, desto stärker wirken sich die Störungen aus. Wird auf die Exaktheit der Zeitmessung besonders großer Wert gelegt, so muß auf die graphische Darstellung während der Messung verzichtet werden. Ist ein kleineres Meßinkrement als 1000 ms eingestellt, so sollte die Option der dreidimensionalen Graphik nicht angewählt werden. Einerseits ist die Beeinträchtigung der Genauigkeit des Kinetiktimers bei solchen kleinen Zeitschritten sehr stark und andererseits ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß ein Programmabsturz auftritt, weil die Verarbeitung der Daten nicht schnell genug erfolgt.

Des weiteren ist in der GroupBox mit dem Titel „Programmeinstellungen“ noch ein Kontrollkästchen gegeben, das mit der Beschriftung „Datei für Maple-3DPlot anlegen“ versehen ist. Wird diese Option angehakt, so werden die nach der Kinetikmessung errechneten Ex-tinktionsdaten in einer für das Programm Maple V (Waterloo Maple Inc.; Release 4) lesbaren Form<sup>44</sup> auf der Festplatte gespeichert<sup>45</sup>. Durch diese Software können dann ohne eine weitere Datenvorbereitung und unabhängig von dem hier beschriebenen Computerprogramm graphische Darstellungen und Auswertungen vorgenommen werden.

Unterhalb der zuletzt beschriebenen GroupBox befindet sich noch ein weiteres Gruppenfeld. Es trägt den Titel „Regeleinstellungen und Konstanten“. Enthalten sind drei Kontrollkästchen, welche grundlegende Festlegungen zu den Regelungen während einer Kinetik-Hauptmessung ermöglichen, mehrere beschriftete Editierfelder, in welche Regelparameter eingetragen werden können, und Angaben zur Rührerdrehzahl und zu Konstanten. Die Zustände der Kontrollkästchen und der meisten der Editierfelder sind unter anderem davon abhängig, ob die CheckBox „externe Regelung“ in der GroupBox mit dem Titel „Programmeinstellungen“ mit einem Haken versehen wurde oder nicht.

Ist das Programm so eingestellt, daß während des Messens eine Regelung durch den Computer erfolgen soll (CheckBox „externe Regelung“ ist nicht angehakt), dann ist zunächst nur das Kontrollkästchen „Temperatur regeln“ aktiv, und alle Editierfelder zu den Regelungen liegen in nicht beschreibbarem Zustand vor. Wird das zuletzt genannte Kontrollkästchen mit einem Häkchen versehen, so wird auch die CheckBox „Druck regeln“ aktiviert, und das Eingabefeld zur Solltemperatur wird geöffnet, wobei der auf der Registerseite „Kontrolle“ momentan vorgegebene Wert übernommen wird. Versieht man auch die CheckBox zur Druckregelung mit einem Haken, so werden die drei Editierfelder, die sich auf die Druckregelparameter beziehen, ebenso beschreibbar gemacht und mit den Werten versehen, die den aktuellen Einstellungen der vorhergehenden Registerseite entsprechen. Veränderungen, die an den Parametern für die Temperatur- und Druckregelung erfolgen, werden nicht sofort, sondern erst ab Beginn der Kinetik-Hauptmessung übernommen. Das Kontrollkästchen „Speichern“ wird bei der Regelung von Druck und Temperatur durch den Computer nicht aktiviert, da es hierbei keine sinnvolle Funktion übernehmen kann. Sollte das Häkchen aus der CheckBox „Temperatur regeln“ entfernt werden, so wird nicht nur das Editierfeld zur Solltemperatur in den passiven und unbeschriebenen Zustand versetzt. Das gleiche geschieht auch mit allen zur Druckregelung gehörenden Eingabefeldern. Außerdem wird das Häkchen aus der CheckBox „Druck regeln“ entfernt, und es erfolgt eine Deaktivierung dieses Kontrollkästchens. Eine Druckregelung kann demnach nur dann stattfinden, wenn eine Regelung der Temperatur erfolgt.

Wird die Einstellung des Programms so vorgenommen, daß während des Ablaufs einer Kinetik-Hauptmessung die Aufgabe des Regelns durch den Mikrocontroller übernommen wird (CheckBox „externe Regelung“ ist angehakt), dann werden automatisch alle drei Kontrollkästchen im Gruppenfeld „Regeleinstellungen und Konstanten“ in den aktiven Zustand versetzt, und die CheckBox „Temperatur regeln“ wird angehakt. Gleichzeitig wird das Editierfeld zur Solltemperatur beschreibbar gemacht, und es wird der Wert eingetragen, der auch auf der Registerseite „Kontrolle“ momentan Gültigkeit besitzt. Wird anschließend die CheckBox „Druck regeln“ angehakt, dann werden die zu den Druckregelparametern gehörenden Editierfelder geöffnet und mit den Werten versehen, die auch auf der vorhergehenden Registerseite gültig sind. Ein Anhaken des Kontrollkästchens „Speichern“ öffnet das Eingabefeld zum Parameter Speichertakt. Dort wird der Voreinstellung nach eine Eins eingetragen. Dieser Wert kann beliebig abgeändert werden. Durch den Speichertakt wird festgelegt, nach welcher Anzahl von Regelzyklen jeweils eine Speicherung des aktuellen

<sup>44</sup> Punkte statt Kommas als Trennzeichen.

<sup>45</sup> Dateiname: Maple3D.txt



welcher Anzahl von Regelzyklen jeweils eine Speicherung des aktuellen Datensatzes im RAM-Speicher des Mikrocontrollers erfolgen soll. Ein Entfernen des Häkchens aus dem Kontrollkästchen „Temperatur regeln“ ist nicht möglich, ohne auch das der CheckBox „externe Regelung“ im Gruppenfeld „Programmeinstellungen“ zu beseitigen. Im gleichen Zuge werden auch die eventuell vorhandenen Haken der Kontrollkästchen „Druck regeln“ und „Speichern“ entfernt. Ebenso werden diese CheckBox-Komponenten deaktiviert, und alle Editierfelder zu Regelparametern werden gelöscht und unbeschreibbar gemacht. Die Erteilung eines Regelbefehls an den Mikrocontroller schließt damit automatisch immer eine Temperaturregelung mit ein. Der Kleinrechner erhält dieses Kommando im Moment des Beginns der Kinetik-Hauptmessung.

In einem weiteren Editierfeld wird die Drehzahl des MagneDrive® II-Rührers angezeigt, wenn für diesen ein Drehzahlwert vorliegt, der ungleich Null ist. Ansonsten folgen innerhalb des soeben beschriebenen Gruppenfeldes noch Angaben für verschiedene Konstanten. Es werden die im Spektrometer eingestellte Integrationszeit (42,6 ms), die Anzahl der Spektren (512), die während einer Hauptmessung erfaßt werden, und die Anzahl der Wellenlängenwerte pro Einzelspektrum (421) aufgeführt. Die Erstellung einer Kinetik-Hauptmessung aus genau 512 Spektren begründet sich darin, daß mit dieser Zahl von Einzelmessungen eine besondere Art der Fourier-Transformation [492, 493] zur Datenglättung angewendet werden kann. Mit der sogenannten „schnellen diskreten Fourier-Transformation“ kann eine Anzahl von Meßdaten, die einer Zweierpotenz entspricht, unter erheblich herabgesetztem Rechenaufwand verarbeitet werden. Gegenwärtig verfügt das entwickelte Computerprogramm noch nicht über eine solche Glättungsfunktion. Eine Erweiterung darum wäre jedoch sinnvoll.

**Steuerprogramm "CO2SPEC" Version: 4.0**

Kontrolle Kinetik 3D-Darstellung 2D-Darstellungen Regeldaten Spektrum Bandenanalys

**Notwendige Eingaben**

Dateiname:    
(c:\Messungen\Kinetiken)

Meßinkrement:  ms  
(55ms <= t <= 60000ms)

**Optionale Eingaben**

Vorgelegte Komponente:

Injektionskomponente:

Einwaage vorgelegte Komponente:  mg

Konzentration Injektionslösung:  mol/l

Volumen Injektionslösung:  ml

Lösungsvermittler:

Einwaage Tensid:  mg

Lichtquelle:

Lampenspannung:  V

Weitere Notizen:  
 Mehrfachinjektion durch Zudosieren mit Kolbenpumpe M305

**Programmeinstellungen**

☐ externe Regelung ☐ Referenzverfahren

☐ Injektion ☒ Graphik

☐ Datei für Maple-3DPlot anlegen

**Regeleinstellungen und Konstanten**

☒ Temperatur regeln ☒ Druck regeln ☐ Speichern

Solltemperatur (Thermostat):  °C

Solldruck in der Zelle:  bar

Überdruck vor Zelle:  bar

Unterdrucktoleranz:  bar

Speichertakt:

Drehzahl Rührer:  U/min

Integrationszeit:  ms

Anzahl Einzelmessungen:

Anzahl Punkte pro Scan:

**Messung starten**

Sicherheitsüberprüfung ist aktiv Zeit: 18:22:43 Datum: 23.03.01

Abbildung III.54: Registerseite „Kinetik“.

Im rechten unteren Eck der Registerseite „Kinetik“ ist ein Knopf platziert, welcher die Beschriftung „Messung starten“ trägt. Er dient dazu, den Ablauf einer Kinetikmessung einzuleiten. Bevor dieser Schritt vorgenommen wird, sind die Apparatur und das Computerprogramm in entsprechender Weise vorzubereiten. Hierzu gehört, daß der Autoklav vor Meßbeginn auf die gewünschte Solltemperatur und den einzuhaltenden Solldruck durch entsprechende Regelungen voreingestellt wird. Dies kann durch Anwenden der einschlägigen Funktionen auf der Registerseite „Kontrolle“ erfolgen. Noch während des Voranpassens von Druck und Temperatur können auf der Registerseite „Kinetik“ die für eine Messung notwendigen und optionalen Angaben und Einstellungen vorgegeben werden.

#### III.3.8.1.2.2 Durchführung

Nach dem Anklicken des Knopfes mit der Aufschrift „Messung starten“ auf der Registerseite „Kinetik“ werden durch das Programm verschiedene Zustandsabfragen vorgenommen. Ein Beginnen des Meßablaufs wird nur dann ermöglicht, wenn nicht durch die Sicherheitsüberwachung Notmaßnahmen eingeleitet worden sind, wenn alle benötigten Geräte eingeschaltet sind, wenn alle notwendigen Angaben (Dateiname, Meßinkrement) vollständig und korrekt gemacht wurden und wenn für das Abspeichern der aus der Messung hervorgehenden Extinktionsdaten genügend Speicherplatz auf der Festplatte zur Verfügung steht. Im Falle, daß ein Dateiname vorgegeben wurde, der zum Überschreiben einer bereits bestehenden Datei führen würde, erscheint ein Dialog, durch den nachgefragt wird, ob dies wirklich gewünscht ist oder ob die Aktion abgebrochen werden soll. Wurde ein kleineres Meßinkrement als 1000 ms eingegeben und wurde eingestellt, daß eine dreidimensionale Graphik, die regelmäßig aktualisiert wird, während der Hauptmessung erstellt werden soll, dann wird eine Warnmeldung ausgegeben, die mitteilt, daß das Programm mit diesen Parametern unter Umständen zum Absturz gebracht werden kann, und es wird nachgefragt, ob eine Fortsetzung des Programmablaufs gewünscht ist. Bei Verneinen wird dieser abgebrochen. Auch wenn bei den Zustandsabfragen keine möglichen oder bestehenden Probleme festgestellt wurden, erscheint vor dem Öffnen des Formulars für den Kinetik-Meßablauf noch ein Dialog, durch den abgefragt wird, ob alle Eingaben korrekt sind. Bei Verneinen erfolgt ein Abbruch. Anderenfalls wird das Formular geöffnet.

Zu Beginn des Kinetik-Meßablaufes wird eine erste Dunkelmessung vorgenommen. Durch einen Text auf dem angezeigten Formular (siehe Abb. III.55) wird der Experimentator hierzu aufgefordert, den in den optischen Aufbau (siehe die Abbn. VII.32 und VII.33) integrierten Strahlunterbrecher (SU gemäß Tab. VII.1) am Lampengehäuse (LG gemäß Tab. VII.1) zu betätigen. Der größte Teil der Benutzeroberfläche wird durch ein Gruppenfeld eingenommen, welches den Titel „Diodenwerte“ trägt. Mit dem Öffnen des Formulars zum Kinetik-Meßablauf wird ein Timer aktiviert, durch welchen im Sekundentakt Daten vom Dioden-Array-Spektrophotometer eingeholt werden. Die erhaltenen Werte zu den 512 Dioden der Detektionszeile werden anschließend in 16 Spalten und 32 Zeilen in dem genannten Gruppenfeld ausgegeben. Nach dem Schließen des Dunkelschiebers repräsentieren die dargestellten Zahlen die auf einem Temperatureffekt beruhenden Dunkelsignale der einzelnen Dioden des Spektrometers. Am unteren Rand der Benutzeroberfläche befindet sich eine StatusBar, welche in drei Segmente unterteilt ist. Durch einen Zeitanzeigetimer des Formulars zum Meßablauf werden dort im rechten und mittleren Feld Anzeigen für das Datum und die momentane Zeit im Sekundentakt aktualisiert. Rechts neben dem Gruppenfeld zur Anzeige von Diodenwerten befinden sich sechs Knöpfe. Die beiden oberen BitButtons dienen zur Steuerung des elektrisch betriebenen Injektionsventils. Durch Betätigen des Knopfes mit der Ziffer Eins kann dieses dazu veranlaßt werden, die Beladestellung anzunehmen. Ein Anklicken des BitButtons, der die Ziffer Zwei trägt, bewirkt, daß das Ventil in die Injektionsstellung ge-

bracht wird. Während des gesamten Meßablaufs stehen diese beiden Knöpfe uneingeschränkt zur Verfügung. Die beiden mittleren BitButtons werden nur für bestimmte Phasen in den aktiven Zustand versetzt. Ihre Bedeutungen werden an den betreffenden Stellen des Meßablaufs erklärt. Der obere der beiden unteren Knöpfe dient zum Abbrechen des Kinetikmeßvorgangs. Er kann zu allen Phasen des Meßablaufs betätigt werden. Nach einer Nachfrage durch einen Dialog, ob wirklich abgebrochen werden soll, werden verschiedene Ausgangszustände wiederhergestellt, und das Formular zum Kinetik-Meßablauf wird geschlossen. Bereits aufgenommene Daten gehen dabei verloren. Der unterste Knopf (Ok-Button) hat die Funktion, die jeweils aktuelle Meßphase einzuleiten. Er ist immer nur vor Beginn eines neuen Meßabschnitts in den aktiven Zustand versetzt. Im gegenwärtigen Stand der Beschreibung des Kinetik-Meßablaufs dient er dazu, die erste Dunkelmessung auszulösen.

Wird der Ok-Button durch den Programmanwender angeklickt, so werden nach Deaktivieren des Timers für die Darstellung von Diodenwerten im Gruppenfeld 16mal hintereinander Datensätze zu den 512 Dioden vom Spektrometer eingelesen. Nach einer Mittelwertbildung wird anschließend eine Wellenlängentransformation vorgenommen, um den ersten Dunkelwertesatz bezüglich des Spektrometers zu erhalten. Für jede Wellenlänge  $\lambda$  zwischen 200 nm und 620 nm wird dabei eine theoretische Diodennummer  $n_{Diode}^{theoretisch}$  nach folgender Gleichung [483] errechnet:

$$n_{Diode}^{theoretisch} = a_2 \cdot \lambda^2 + a_1 \cdot \lambda + a_0 \quad \text{Gl. III.30}$$

Hierin sind  $a_2$ ,  $a_1$  und  $a_0$  konstante Faktoren ( $a_2 = 3,850693 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-2}$ ;  $a_1 = 1,176869 \text{ nm}^{-1}$ ;  $a_0 = -233,6607$ ). Der zu einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  bei der ersten Dunkelmessung gehörende Signalwert  $I_{MCS\ 220}^{Dunkel-1}(\lambda)$  wird anschließend durch lineare Interpolation zwischen den Werten der Vorgänger- und Nachfolgerdiode zur errechneten theoretischen Diode  $n_{Diode}^{theoretisch}$  ermittelt. Alle im Zuge des Kinetik-Meßablaufes erfolgenden Wellenlängentransformationen werden nach dem gleichen Prinzip vorgenommen. Wird das Referenzverfahren bezüglich der von der Lichtquelle abgegebenen Lichtintensität bei der Kinetikmessung angewendet, so wird ein spezieller Timer zur Aufnahme von AD-Wandler-Daten aktiviert, der im Takt von einer Sekunde arbeitet. Nach 16maliger Datenabfrage wird durch eine Mittelwertbildung der erste Dunkelwert des Referenzlichtdetektors  $I_{RD}^{Dunkel-1}$  bestimmt. Anschließend wird der Timer, der für die Aufnahme von AD-Wandler-Daten zuständig ist, deaktiviert. Erfolgt keine Anwendung des Referenzverfahrens, so wird der Größe  $I_{RD}^{Dunkel-1}$  der Wert Null zugeordnet.

Mit Beendigung der ersten Dunkelmessung wird auf dem Formular zum Kinetik-Meßablauf durch einen Text eine folgende Referenzmessung angekündigt (siehe Abb. III.56). Des weiteren wird der Experimentator dazu aufgefordert, das Diodenzeilensignal zu optimieren, und der Timer, welcher die Anzeige von Diodenwerten des Spektrometers im Sekunden-takt innerhalb des Gruppenfeldes veranlaßt, wird wieder aktiviert. Außerdem wird für die Bedienbarkeit des Ok-Buttons gesorgt, so daß der Programmanwender die Referenzmessung auslösen kann. Zur Optimierung der Lichtintensität ist die in den optischen Aufbau (siehe die Abb. VII.32 und VII.33) integrierte Irisblende (IB gemäß Tab. VII.1) so zu justieren, daß möglichst viele der 15 Segmente der Pegelanzeige an der Vorderseite des Dioden-Array-Spektrophotometers leuchten. Beim Vollausschlag darf es hierbei jedoch nicht zu einem Blinken kommen. Dieses zeigt an, daß die am intensivsten bestrahlte Diode der Detektionszeile durch zu starken Lichteinfall überlastet ist. Ist während des Ablaufs der folgenden Kinetikmessung wegen der Durchführungsweise der Injektion mit einer Drucksteigerung im Autoklaven zu rechnen, so kann es sinnvoll sein, die Intensität des Lichts, welches in das Spektrometer gelangt, trotz ausreichenden Lichtangebots durch entsprechendes Justieren an der

Irisblende so einzustellen, daß nur 13 oder 14 Segmente der Pegelanzeige leuchten. Durch die Erhöhung des Drucks kommt es nämlich zu einer Anhebung des Brechungsindex des Autoklaveninhalts, was wiederum einen gesteigerten Lichtdurchlaß durch den Druckbehälter bewirkt. Im gleichen Zuge gelangt auch mehr Licht in das Spektrometer. Wird die Pegelanzeige zum Moment der Referenzmessung auf 15 leuchtende Segmente eingestellt, so liegt hier bereits eine maximale Auslastung der am intensivsten bestrahlten Diode der Detektionszeile vor. Eine Steigerung des Lichtdurchlasses durch den Autoklaven wegen einer injektionsbedingten Druckerhöhung führt dann sehr leicht zu einer Diodenüberlastung. Aus diesem Grunde ist es in einem entsprechenden Fall gut, zu noch unproblematischen höheren Lichtintensitäten hin etwas Spielraum zu lassen. Während des Justierens der Irisblende ist es aus Gründen des räumlichen Aufbaus der Apparatur nicht möglich, die resultierenden Veränderungen an der Pegelanzeige des Spektrometers in direkter Weise zu beobachten. Eine Abhilfe für dieses Problem schafft ein Spiegel, der in günstiger Position gegenüber der errichteten Anlage an einer Laboreinrichtung angebracht ist. Über ihn kann die Pegelanzeige des Spektrometers beobachtet werden, während Justierungen am Optikaufbau vorgenommen werden. Nachdem für die Optimierung der Intensität des Lichts, welches ins Spektrometer gelangt, gesorgt wurde, kann der Experimentator durch Anklicken des Ok-Buttons die Referenzmessung einleiten.

Nach dem Deaktivieren des Timers für die Darstellung von Diodenwerten im Gruppenfeld werden im Folgenden 16mal hintereinander Datensätze zu den 512 Dioden vom Spektrometer eingelesen. Durch eine Mittelwertbildung und eine anschließende Wellenlängentransformation wird hieraus der Referenzwertesatz bezüglich des Spektrometers erhalten. Die einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  zuzuordnenden Signalwerte bei der Referenzmessung seien als  $I_{MCS220}^{Referenz}(\lambda)$  bezeichnet. Wird das Referenzverfahren bezüglich der von der Lichtquelle abgegebenen Lichtintensität bei der Kinetikmessung angewendet, so wird der im Sekundentakt arbeitende Timer zur Aufnahme von AD-Wandler-Daten wieder aktiviert. Nach 16maliger Datenabfrage wird durch eine Mittelwertbildung der Referenzwert des Referenzlichtdetektors  $I_{RD}^{Referenz}$  bestimmt. Anschließend wird der Timer, der für die Aufnahme von AD-Wandler-Daten zuständig ist, erneut deaktiviert. Erfolgt keine Anwendung des Referenzverfahrens, so wird der Größe  $I_{RD}^{Referenz}$  der Wert Eins zugeordnet.

Mit Beendigung der Referenzmessung wird auf dem Formular zum Kinetik-Meßablauf durch einen Text das Folgen der Hauptmessung angekündigt. Wurde die Einstellung getroffen, daß während dieser eine dreidimensionale Darstellung der aktuellen Meßdaten erfolgen soll, so wird das Gruppenfeld zur Anzeige der Spektrometerdaten verborgen und das betreffende Graphikfeld wird sichtbar gemacht (siehe Abb. III.57). Anderenfalls bleibt die GroupBox bestehen, und der Timer für die Darstellung von Diodenwerten wird in den aktiven Zustand versetzt. Anschließend wird noch für die Aktivität des Ok-Buttons gesorgt, damit die Hauptmessung durch den Programmanwender eingeleitet werden kann.

Wird dieser Knopf angeklickt, so wird dafür gesorgt, daß die Timer für die Zeitanzeige und die Darstellung von Diodenwerten passive Zustände einnehmen. Dies ist wichtig, weil der für die Hauptmessung verwendete Kinetiktimer nicht unnötig gestört werden darf. Des weiteren wird der Ok-Button erneut deaktiviert, und es erfolgt eine Initialisierung der Variablen für die Drücke und Temperaturen während der Kinetikmessung. Im gleichen Zuge wird dem Kinetiktimer das Meßinkrement zugewiesen, das durch den Programmanwender festgelegt wurde. Wenn auf der Registerseite „Kinetik“ durch Anhaken der betreffenden CheckBox eingestellt wurde, daß zu Beginn einer Hauptmessung das elektrisch betätigte Injektionsventil auf die Injektionsstellung geschaltet werden soll, dann wird diesem Gerät nun der entsprechende Befehl erteilt.

Ist festgelegt, daß während des Hauptteils des Kinetik-Meßablaufes eine externe Regelung von Temperatur und Druck durch den Mikrocontroller erfolgen soll, so wird aus den

verschiedenen bestehenden Vorgaben ein Regelbefehl in Form einer Zeichenkette (siehe Punkt III.3.5) zusammengestellt und anschließend an den Kleinrechner versandt. Wurde eingestellt, daß der Druck nicht geregelt werden muß, so wird hierbei als Solldruck für den Autoklaven der Wert '-10' gewählt. Wird durch den Mikrocontroller geregelt, so werden dabei immer Temperatur- und Druckregelung vorgenommen. Bei einem übergebenen Autoklaven-solldruck von '-10' wird dabei jedoch immer festgestellt, daß die bestehenden Drücke zu hoch sind, und damit verbleiben die Kolbenmembrandosierpumpe und das pneumatisch betätigte Absperrventil stets im abgeschalteten bzw. geschlossenen Zustand. Auf diese Weise ist dann die Druckregelung durch den Mikrocontroller außer Kraft gesetzt. Ist eingestellt, daß während des externen Regelns Temperatur- und Druckwerte im RAM-Speicher des Kleinrechners gespeichert werden sollen, so wird der BitButton für das Einlesen der Daten in das Computerprogramm auf der Registerseite „Regeldaten“ bedienbar gemacht. Anderenfalls wird als Speichertakt der Wert Null übergeben. Dieser bewirkt, daß im Mikrocontroller keine Daten gespeichert werden. Hin und wieder kommt es aus noch ungeklärter Ursache vor, daß der gegebene Regelbefehl vom Kleinrechner nicht angenommen wird. Deswegen wird auf dem Formular zum Meßablauf ein Knopf aktiviert, der die Aufschrift „Regeln“ trägt, und welcher es dem Programmanwender ermöglicht, die Erteilung dieses Kommandos zu wiederholen. Ein Dialog mit einer Nachfrage schützt davor, daß die Funktion dieses Knopfes versehentlich ausgelöst wird. Bereits im RAM-Speicher des Mikrocontrollers abgelegte Daten werden beim erneuten Erteilen eines Regelbefehls unwiederbringlich überschrieben. Da der Speichertakt des Mikrocontrollers nicht genau einer Sekunde entspricht, wird gleichzeitig mit dem Senden des Regelkommandos durch den Computer eine Zeitmessung begonnen, welche bei Beendigung der externen Regelung wieder beendet wird. Nach Ermittlung der Meßdauer können den im Kleinrechner gespeicherten Regeldaten dann beim Einlesen ins Computerprogramm genaue Zeitwerte zugeordnet werden. Schließlich wird noch der Haupttimer, welcher zum Anfordern aktueller Temperatur- und Druckdaten vom Mikrocontroller dient, angehalten. Hierdurch werden auch die computergesteuerten Regelungen abgestellt. Das Deaktivieren des Haupttimers bringt den Vorteil, daß der Kinetiktimer durch ihn nicht in seiner Genauigkeit beeinträchtigt wird.

Wurde eingestellt, daß keine externe Regelung durch den Mikrocontroller erfolgen soll, so werden folgende Aktionen durchgeführt: Als erstes wird der Zeitschritt für die Aufzeichnung der Temperatur- und Druckdaten durch das Computerprogramm während der Kinetik-Hauptmessung bestimmt. Danach wird die optimale Zeitachsenskalierung für die Diagramme auf der Registerseite „Kontrolle“ ermittelt, und es wird ein geeignetes Zeitinkrement für die dort erfolgenden Datenaktualisierungen festgelegt. Außerdem wird ein einmaliger Diagrammdurchlauf eingestellt. Anschließend werden nach einer Initialisierung der Variablen für Temperaturen und Drücke die Diagramme neu erstellt. Nach den getroffenen Maßnahmen kann es nicht geschehen, daß die dort eingezeichneten Kurven vor Beendigung einer Kinetik-Hauptmessung die rechten Zeichenflächenbegrenzungen erreichen, was ein Abschalten des Haupttimers zur Folge hätte. Ist die Durchführung einer Temperaturregelung vorgesehen, so wird die Solltemperatur des Luftthermostaten gemäß der Vorgabe übernommen, und die betreffende Regelung wird aktiviert. Wenn eine Druckregelung erfolgen soll, so wird diese mit den vorgegebenen Parametern in den aktiven Zustand versetzt. Wird während der Kinetik-Hauptmessung eine Injektion unter Ausspülen einer am Injektionsventil angebrachten Probenschleife durch Kohlendioxid aus der Gasflasche vorgenommen (Apparaturaufbau 1; siehe Punkt III.1), so resultiert daraus eine nicht unerhebliche Drucksteigerung im Autoklaven. Die Aufrechterhaltung eines konstanten Drucks ist anschließend durch die eingestellte Druckregelung nicht mehr möglich. Erst wenn er bis auf das Niveau vor der Injektion gefallen ist, kann er damit wieder auf dem festgelegten Sollwert konstant gehalten werden. Um es zu ermöglichen, den Druck im Autoklaven auch direkt im Anschluß an die Injektion auf einer bestimmten Höhe zu halten, ist es notwendig, der Druckregelung einen neuen Sollwert vorgeben zu

können. Auf dem Meßablaufsformular wird hierfür eine GroupBox mit dem Titel „Druckregelparameter ändern“ angezeigt (siehe Abb. III.58), wenn festgelegt ist, daß eine Druckregelung durch den Computer erfolgen soll. Dieses Gruppenfeld enthält drei beschriftete Editierfelder und drei kleine Buttons mit der Aufschrift „Ok“. Die Eingabefelder geben die bestehenden Druckregelparameter in schwarzer Farbe an. Wird eine Veränderung vorgenommen, so wird diese zunächst rot eingetragen. Erst durch Anklicken des zugehörigen kleinen Ok-Buttons wird der neue Wert als Druckregelparameter übernommen und danach schwarz im betreffenden Editierfeld angezeigt. Daß nicht nur der Solldruck im Druckbehälter, sondern auch der Überdruck im Vordruckbereich und die Druckunterschreitung im Autoklaven während der Kinetik-Hauptmessung modifiziert werden können, ist eine Zusatzfunktion, die es erlaubt, auch unter den veränderten Druckbedingungen mit optimalen Parametereinstellungen regeln zu können. Erfolgt während der Hauptmessung eine externe Regelung durch den Mikrocontroller, so können die Druckregelparameter nach einer Injektion, welche eine Drucksteigerung im Autoklaven bewirkt, nicht nachträglich angepaßt werden. Es wäre möglich, eine entsprechende Funktion noch zu realisieren. Hierfür müßte nur das Programm, welches dem EPROM des Mikrocontrollers aufgeprägt ist, entsprechend abgeändert werden. Nach dem Übernehmen der Vorgaben für die Regelungen wird im Computerprogramm die Funktion zur Aufnahme von Druck- und Temperaturdaten während einer Kinetikmessung in den aktiven Zustand versetzt. Schließlich wird noch sichergestellt, daß der Haupttimer angestellt ist.

Der eigentliche Vorgang der Hauptmessung beginnt damit, daß der Kinetiktimer aktiviert wird. Er wird erst nach dem Ablauf von 512 Meßzyklen wieder abgeschaltet. In jedem einzelnen davon werden folgende Aktivitäten vorgenommen: Als erstes wird ein Satz von 512 Diodenwerten vom Dioden-Array-Spektrophotometer eingeholt. Wird das Referenzverfahren bezüglich der von der Lichtquelle abgegebenen Lichtintensität bei der Kinetikmessung angewendet, so wird vom AD-Wandler das aktuelle Signal des Referenzlichtdetektors zur  $k$ -ten Messung  $I_{RD}^{Haupt}(k)$  abgefragt. Anderenfalls wird der Größe  $I_{RD}^{Haupt}(k)$  in jedem Meßzyklus der Wert Eins zugeordnet. Anschließend wird auf dem Formular die Nummer  $k$  der aktuellen Messung ausgegeben. Ist für den Kinetik-Meßablauf voreingestellt, daß während der Hauptmessung eine dreidimensionale Graphik zu den momentanen Extinktionen erstellt werden soll, und ist die Nummer der gegenwärtigen Messung ein Vielfaches von acht, dann wird der zuletzt vom Spektrometer erhaltene Diodenwertesatz einer Wellenlängentransformation unterzogen. Dadurch werden die zur aktuellen Messung mit der Nummer  $k$  und den Wellenlängen  $\lambda$  gehörenden Signalwerte  $I_{MCS\ 220}^{Haupt}(k, \lambda)$  erhalten. Aus diesen spektroskopischen Hauptdaten und den gegebenen Referenz- und Dunkeldaten werden im Folgenden die einzelnen Extinktionen  $E(k, \lambda)$  zur Messung der Nummer  $k$  und zur Wellenlänge  $\lambda$  im Intervall von 200 nm bis 620 nm errechnet. Dabei wird folgende Formel angewandt:

$$E(k, \lambda) = \lg \left( \frac{(I_{MCS\ 220}^{Referenz}(\lambda) - I_{MCS\ 220}^{Dunkel-1}(\lambda)) \cdot (I_{RD}^{Haupt}(k) - I_{RD}^{Dunkel-1})}{(I_{MCS\ 220}^{Haupt}(k, \lambda) - I_{MCS\ 220}^{Dunkel-1}(\lambda)) \cdot (I_{RD}^{Referenz} - I_{RD}^{Dunkel-1})} \right) \quad \text{Gl. III.31}$$

Anschließend erfolgt eine Aktualisierung der dreidimensionalen graphischen Darstellung um die gerade berechneten Extinktionswerte. Nach Ausführen des letzten der 512 Meßzyklen erfolgt die Deaktivierung des Kinetiktimers.

Wurde eine externe Regelung durchgeführt, so wird dem Mikrocontroller unmittelbar im Anschluß an die Beendigung der Hauptmessung ein Befehl erteilt, der diesen dazu veranlaßt, das Regeln zu stoppen. Außerdem wird die Zeitmessung beendet, die zu Anfang der Hauptmessung begonnen wurde. Es folgt eine Ermittlung der Meßdauer, mit deren Hilfe den einzelnen Wertesätzen beim Einholen der Regeldaten vom Mikrocontroller genaue Zeiten

zugeordnet werden können. In Ausnahmefällen kann es aus ungeklärter Ursache passieren, daß der Befehl zum Beenden des Regelns vom Kleinrechner nicht angenommen wird. Deswegen wird auf dem Formular zum Meßablauf ein BitButton aktiviert, durch den dieses Kommando erneut gegeben werden kann. Er trägt die Aufschrift „Stop“. Der BitButton zum Versenden eines erneuten Regelbefehls an den Mikrocontroller wird in der gegenwärtigen Phase des Meßablaufs nicht mehr benötigt und deswegen in den passiven Zustand versetzt.

Erfolgte keine externe Regelung, so werden im Computerprogramm folgende abschließende Maßnahmen vorgenommen: Zuerst wird die Funktion des Aufzeichnens von Temperatur- und Druckdaten während einer Kinetikmessung deaktiviert. Anschließend werden beide Regelungen ausgesetzt. Es folgt, daß die GroupBox zur Änderung der Druckregelparameter während der Kinetik-Hauptmessung unsichtbar gemacht wird, wenn sie angezeigt wurde. Nach einer Ermittlung der Meßdauer werden für die Diagramme zur Darstellung der Temperaturen und Drücke zur Hauptmessung auf der Registerseite „Regeldaten“ optimale Skalierungen bestimmt.

Nach dem Abschließen der Phase der Hauptmessung wird eine zweite Dunkelmessung vorbereitet. Auf dem Formular zum Meßablauf wird hierzu in Textform eine entsprechende Ankündigung ausgegeben (siehe Abb. III.59). Im gleichen Zuge wird der Programmanwender dazu aufgefordert, den in den optischen Aufbau (siehe die Abbn. VII.32 und VII.33) integrierten Strahlunterbrecher (SU gemäß Tab. VII.1) am Lampengehäuse (LG gemäß Tab. VII.1) zu betätigen. Wurde während der Kinetik-Hauptmessung eine graphische Darstellung der aktuellen Extinktionsdaten erstellt, so wird diese nun entfernt, und die GroupBox zur Anzeige von Diodendaten des Spektrometers wird wieder sichtbar gemacht. Anschließend wird der Timer, der für die Darstellung von Diodenwerten im Sekundentakt sorgt, erneut aktiviert. Auch der Timer für die Zeitanzeige in der StatusBar wird wieder angestellt. Damit die zweite Dunkelmessung durch den Programmanwender gestartet werden kann, wird außerdem der Ok-Button betätigbar gemacht. Während der Kinetik-Hauptmessung, die unter Umständen auch sehr lange dauern kann, wird die Detektionszeile des Spektrophotometers durch die Bestrahlung mit Licht erwärmt. Wegen der Temperaturerhöhung werden nach einer Hauptmessung etwas höhere Spektrometer-Dunkelwerte detektiert als zuvor. In abgeschwächter Weise kann dies auch für das Signal des Referenzlichtdetektors festgestellt werden. Die Ursache hierfür ist, daß die Charakteristiken der beiden photosensitiven Flächen der verwendeten Photodiode in Bezug auf das Temperaturverhalten zwar sehr ähnlich, aber doch nicht vollkommen gleich sind. Außerdem können sich die Temperaturen, die auf diese dotierten Siliziumschichten einwirken, in geringer Weise voneinander unterscheiden. Die zweite Dunkelmessung wird vorgenommen, damit die Veränderungen der temperaturbedingten Signalanteile während der Kinetik-Hauptmessung, die zwar nicht groß, aber feststellbar sind, durch eine Korrektur ausgeglichen werden können.

Nach dem Schließen des Dunkelschiebers wird die Erfassung weiterer Dunkeldaten vom Programmanwender durch ein neuerliches Anklicken des Ok-Buttons ausgelöst. Nachdem der Timer für die Darstellung aktueller Diodenwerte im Sekundentakt deaktiviert wurde, werden anschließend 16mal hintereinander Datensätze zu den 512 Dioden vom Dioden-Array-Spektrophotometer eingelesen. Nach einer Mittelwertbildung wird anschließend eine Wellenlängentransformation vorgenommen, um den zweiten Dunkelwertesatz bezüglich des Spektrometers zu erhalten. Wird das Referenzverfahren bezüglich der von der Lichtquelle abgegebenen Lichtintensität bei der Kinetikmessung angewendet, so wird der im Sekundentakt arbeitende Timer zur Aufnahme von AD-Wandler-Daten aktiviert. Nach 16maliger Datenabfrage wird durch eine Mittelwertbildung der zweite Dunkelwert des Referenzlichtdetektors  $I_{RD}^{Dunkel-2}$  bestimmt. Anschließend wird der Timer, der für die Aufnahme von AD-Wandler-Daten zuständig ist, deaktiviert. Erfolgt keine Anwendung des Referenzverfahrens, so wird der Größe  $I_{RD}^{Dunkel-2}$  der Wert Null zugeordnet.

Ist auch die zweite Dunkelmessung abgeschlossen, so erscheint eine Meldung, welche mitteilt, daß der Meßablauf beendet ist und im Folgenden eine Datenverarbeitung erfolgt. Nach Schließen dieses Botschaftsfensters werden für alle 512 vom Spektrometer eingeholten Diodenwertesätze Wellenlängentransformationen durchgeführt. Dadurch werden die spektroskopischen Hauptsignale  $I_{MCS\ 220}^{Haupt}(k, \lambda)$  bezüglich der Messung mit der Nummer  $k$  und der Wellenlänge  $\lambda$  erhalten. Um die temperaturbedingten Signalanteile bezüglich Dioden-Array-Spektrophotometer und Referenzlichtdetektor in adäquater Weise zu berücksichtigen, werden lineare Interpolationen zwischen den Werten der ersten und zweiten Dunkelmessung vorgenommen. Zu den Spektrometerdaten wird für jede Messung der Nummer  $k$  und jede Wellenlänge  $\lambda$  im Intervall von 200 nm bis 620 nm ein angepaßter Dunkelwert  $I_{MCS\ 220}^{Dunkel}(k, \lambda)$  nach folgender Formel errechnet:

$$I_{MCS\ 220}^{Dunkel}(k, \lambda) = I_{MCS\ 220}^{Dunkel-1}(\lambda) + (I_{MCS\ 220}^{Dunkel-2}(\lambda) - I_{MCS\ 220}^{Dunkel-1}(\lambda)) \cdot ((k-1)/511) \quad \text{Gl. III.32}$$

Für den Referenzlichtdetektor werden Dunkelwerte  $I_{RD}^{Dunkel}(k)$  zu den einzelnen Messungen mit der Nummer  $k$  folgendermaßen bestimmt:

$$I_{RD}^{Dunkel}(k) = I_{RD}^{Dunkel-1} + (I_{RD}^{Dunkel-2} - I_{RD}^{Dunkel-1}) \cdot ((k-1)/511) \quad \text{Gl. III.33}$$

Die Berechnung der Extinktionen  $E(k, \lambda)$  zu den Messungen mit der Nummer  $k$  und den Wellenlängen  $\lambda$  im Intervall von 200 nm bis 620 nm erfolgt dann nach der Gleichung:

$$E(k, \lambda) = \lg \left( \frac{(I_{MCS\ 220}^{Referenz}(\lambda) - I_{MCS\ 220}^{Dunkel}(k, \lambda)) \cdot (I_{RD}^{Haupt}(k) - I_{RD}^{Dunkel}(k))}{(I_{MCS\ 220}^{Haupt}(k, \lambda) - I_{MCS\ 220}^{Dunkel}(k, \lambda)) \cdot (I_{RD}^{Referenz} - I_{RD}^{Dunkel}(k))} \right) \quad \text{Gl. III.34}$$

Gleich nach der Berechnung der Extinktionsdaten werden diese unter Verwendung des Dateinamens, welcher auf der Registerseite „Kinetik“ festgelegt wurde, abgespeichert. Dabei werden auch das Meßinkrement und die Angaben im Gruppenfeld „Optionale Eingaben“ gespeichert. Außerdem wird gespeichert, ob eine externe Regelung vorgenommen und/oder das Referenzverfahren angewendet wurde. Bezüglich der Regelungen von Temperatur und Druck wird festgehalten, ob und mit welchen Parametern sie erfolgten. Im Anschluß an das Sichern der Daten und Informationen werden die Extinktionswerte zusätzlich in einer für das Programm Maple lesbaren Form in eine eigene Datei geschrieben, wenn dies durch Anhaken der entsprechenden CheckBox im Gruppenfeld „Programmeinstellungen“ vor Starten des Meßablaufs so eingestellt wurde. Außerdem wird dann auf der Registerseite „3D-Darstellung“ (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) ein Knopf mit der Aufschrift „Maple-3DPlot“ aktiviert. Dieser dient zum Aufrufen des Programms Maple V Release 4 mit einem bestimmten Worksheet, welches eine Datendarstellung in drei Dimensionen ermöglicht. Im Folgenden werden die ermittelten Extinktionsdaten in das Darstellungsfeld für dreidimensionale Graphiken auf der Registerseite „3D-Darstellung“ eingelesen. Außerdem werden dort zwei BitButtons aktiviert, welche für die Durchführung von Anpassungen und Korrekturen an der graphischen Darstellung verwendet werden. Anschließend wird eine Meldung ausgegeben, daß die Datenverarbeitung beendet ist. Wird dieses Botschaftsfenster quittiert, so wird das Formular „Meßablauf“ nach einigen Initialisierungen für eine neue Kinetikmessung geschlossen, und es wird die Registerseite „3D-Darstellung“ angezeigt.



**Messablauf**

**Durchführung der ersten Dunkelmessung! Gerät bereit machen!**

**Dunkelschieber schliessen!**

**Diodenwerte**

73	72	71	161	145	89	84	83	86	87	81	85	89	89	81	84
87	85	82	89	89	86	84	81	89	86	81	83	81	86	86	81
91	89	84	82	88	85	88	84	89	87	81	84	88	89	85	89
93	87	84	91	91	90	91	91	92	90	91	90	93	88	89	93
89	87	88	89	90	89	84	92	91	86	84	89	90	86	85	83
91	87	86	87	87	85	80	82	86	91	87	86	88	86	82	82
89	89	84	85	83	86	80	86	84	90	84	85	86	88	82	85
87	89	83	83	87	87	84	83	85	85	82	82	89	84	81	83
86	88	83	84	91	86	81	83	85	83	81	86	92	87	83	81
84	85	80	84	88	84	81	83	86	85	78	84	87	87	79	83
85	85	84	81	88	85	83	85	82	85	82	87	84	87	83	80
82	83	81	85	85	84	85	85	85	85	80	84	84	82	82	83
87	85	87	83	82	87	80	81	84	86	86	81	84	88	80	86
88	82	83	84	84	85	85	86	82	86	85	85	87	84	81	83
88	86	83	86	85	83	82	81	85	86	80	83	84	85	82	85
87	87	82	82	84	87	84	84	84	85	84	84	90	84	83	86
84	83	83	82	85	85	86	83	87	84	82	85	86	87	85	83
83	84	84	82	87	87	83	84	88	85	84	83	87	83	84	86
87	85	83	86	90	83	83	86	87	85	83	79	87	85	86	85
84	85	81	85	89	86	82	87	87	83	86	84	79	82	84	83
84	84	87	88	89	79	81	84	87	89	79	81	89	85	81	85
88	87	86	85	88	84	86	86	88	86	84	87	89	85	84	88
86	85	84	86	86	85	85	86	88	88	88	84	86	89	83	82
88	91	84	83	92	87	83	87	90	88	88	88	86	87	87	86
84	88	85	85	90	80	84	87	86	83	87	87	88	84	85	81
86	88	85	85	86	88	86	86	83	87	86	85	89	85	84	88
86	87	83	83	91	87	87	83	83	86	82	84	90	86	81	85
87	87	88	83	89	87	82	84	87	89	83	83	88	88	84	89
93	88	81	86	88	87	86	83	86	87	83	87	90	86	86	89
85	86	84	86	92	84	83	89	87	86	83	86	88	85	79	81
91	86	80	83	88	87	78	82	87	86	89	85	86	87	83	85
90	83	83	86	86	86	86	84	87	82	84	83	89	84	83	87

1 Leerlauf  
2 Injektion

Stop  
Regeln

Abbruch  
OK

Zeit: 19:17:25 Datum: 23.03.01

Abbildung III.55: Bildschirmansicht vor Durchführung der ersten Dunkelmessung.

**Messablauf**

**Durchführung der Referenzmessung! Gerät bereit machen!**

**Diodenzeilensignal optimieren!**

**Diodenwerte**

74	71	72	165	152	92	88	89	92	90	86	86	93	94	86	88
91	90	88	92	91	89	86	88	86	90	86	88	86	88	88	90
93	91	88	88	91	91	92	87	92	94	88	89	93	94	88	93
94	92	90	90	95	97	94	91	95	96	93	93	96	95	97	96
94	96	95	95	96	97	94	95	95	91	90	96	97	94	88	92
97	97	93	88	96	94	91	95	98	98	97	94	100	100	96	98
101	99	103	104	109	107	106	109	113	114	111	115	121	116	115	118
124	135	138	137	144	143	143	144	150	161	165	174	186	185	183	185
193	200	204	212	221	226	228	239	249	259	259	274	275	276	274	275
286	302	316	335	356	362	366	359	354	348	343	357	391	412	434	453
467	462	462	454	460	460	475	492	506	522	535	542	554	567	580	596
607	616	629	635	636	627	622	629	644	680	714	750	775	775	795	795
788	761	732	718	718	730	747	775	821	868	905	927	942	938	926	916
910	899	905	921	948	982	1012	1040	1060	1071	1088	1102	1129	1149	1171	1191
1206	1225	1246	1255	1262	1263	1253	1251	1256	1259	1280	1320	1376	1442	1524	1594
1669	1692	1688	1643	1595	1549	1502	1459	1444	1433	1446	1468	1511	1560	1625	1681
1736	1798	1837	1839	1838	1806	1780	1746	1729	1717	1763	1785	1781	1762	1766	1793
1822	1843	1861	1875	1881	1887	1886	1887	1903	1920	1940	1952	1985	2003	2025	2046
2096	2140	2158	2126	2084	2058	2039	2008	1990	1979	1977	1989	2011	2049	2142	2541
2673	2608	2657	2629	2564	2504	2514	2528	2576	2608	2556	2446	2402	2465	2625	2792
2795	2676	2628	2766	3333	3830	3857	3600	3368	3174	3030	3351	3538	3266	2850	2677
2596	2528	2507	2526	2669	2867	2891	2853	2810	2752	2677	2598	2566	2565	2575	2585
2600	2711	2964	3077	2994	2828	2693	2606	2577	2566	2574	2569	2587	2590	2602	2630
2660	2660	2648	2618	2627	2601	2592	2576	2559	2524	2498	2477	2474	2456	2431	2413
2415	2432	2443	2461	2491	2513	2552	2583	2620	2660	2715	2744	2781	2794	2815	2815
2798	2780	2746	2703	2669	2621	2577	2540	2494	2462	2425	2395	2387	2386	2392	2391
2411	2427	2455	2483	2518	2540	2571	2605	2647	2681	2707	2726	2756	2765	2759	2753
2746	2743	2716	2684	2667	2643	2604	2578	2561	2531	2501	2471	2448	2440	2437	2437
2446	2450	2452	2456	2463	2464	2471	2471	2479	2500	2508	2501	2507	2505	2500	2502
2509	2499	2509	2502	2512	2498	2495	2498	2502	2500	2505	2503	2507	2498	2496	2490
2492	2473	2457	2452	2445	2435	2427	2419	2417	2392	2378	2352	2338	2311	2300	2290
2272	2250	2237	2214	2203	2191	2188	2187	2185	2189	2199	2199	2217	2223	2240	2253

1 Leerlauf  
2 Injektion

Stop  
Regeln

Abbruch  
OK

Zeit: 19:20:28 Datum: 23.03.01

Abbildung III.56: Bildschirmansicht vor Durchführung der Referenzmessung.

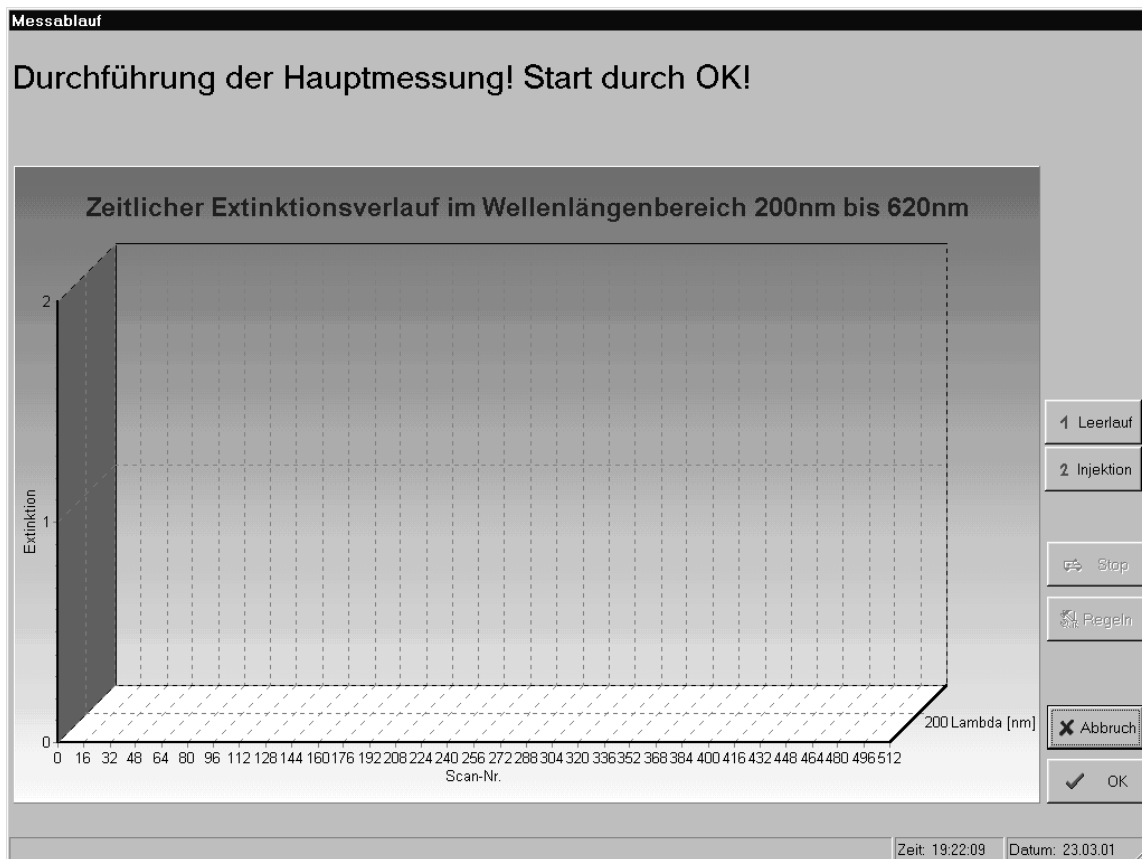


Abbildung III.57: Bildschirmansicht vor Start der Hauptmessung.

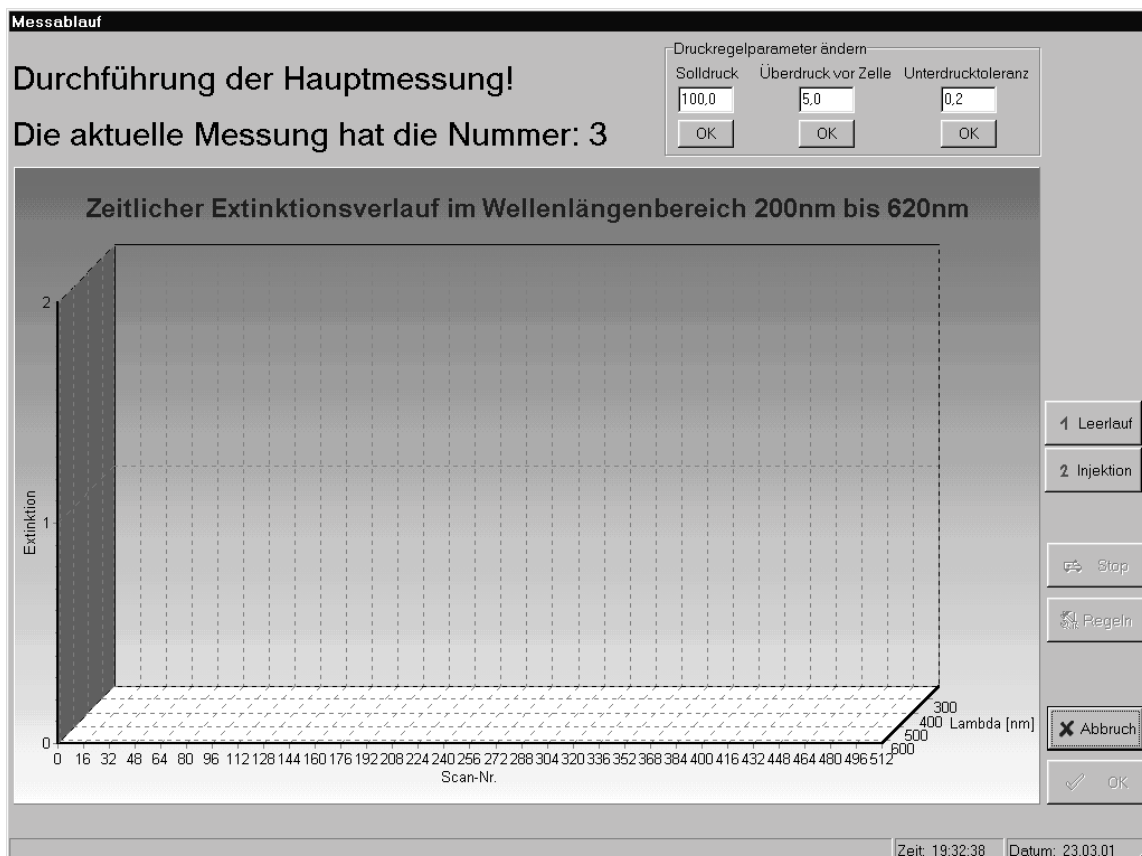


Abbildung III.58: Bildschirmansicht kurz nach Start der Hauptmessung.

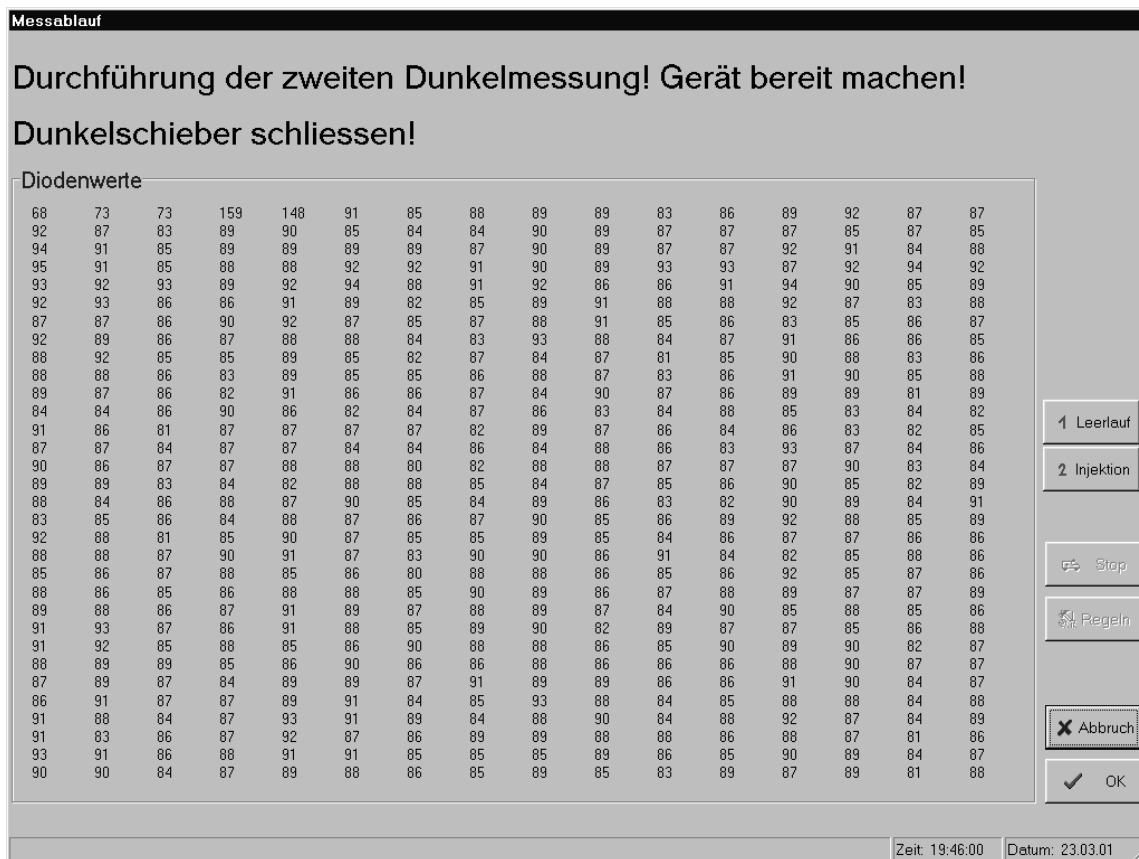


Abbildung III.59: Bildschirmansicht vor Durchführung der zweiten Dunkelmessung.

### III.3.8.1.2.3 Dreidimensionale Graphik

Im Anschluß an eine Kinetikmessung wird die Registerseite „3D-Darstellung“ angezeigt (siehe Abb. III.60), und die ermittelten Extinktionsdaten werden in dreidimensionaler Weise auf einem dafür geeigneten Graphikfeld dargestellt. Verwendet wird diesbezüglich eine käuflich erworbene Komponente für Delphi namens TeeChart Pro v4 VCL (teeMach SL., Barcelona, Spanien). Auch andere auf der Festplatte des Computers gespeicherte Extinktionsdaten können in dieses Diagramm, welches den größten Teil der Registerseite „3D-Darstellung“ einnimmt, eingelesen werden. Hierzu ist der BitButton mit der Aufschrift „Laden“ anzuklicken. Dadurch erscheint ein OpenFileDialog, welcher es ermöglicht, eine bestimmte Datei auszuwählen und zu öffnen, sofern diese über das Namenssuffix \*.kin verfügt. Während des Ladens werden auf der Registerseite „Kinetik“ auch die zur Messung gehörenden abgespeicherten Informationen in die entsprechenden Anzeigefelder eingetragen. Die Darstellung der Daten erfolgt durch das Zeichnen einer Oberfläche, welche von einem Netzwerk aufgespannt wird. Die unterschiedlichen Höhen der Extinktionswerte werden durch verschiedene Farbtiefen in der Flächenkolorierung verdeutlicht. Um den Umfang der Rechenoperationen, die für das Erstellen der dreidimensionalen Darstellung notwendig sind, auf ein vernünftiges Maß zu begrenzen, und um so das Zeichnen und Erneuern der Graphik relativ schnell erfolgen zu lassen, wird lediglich ein Teil der Daten abgebildet. Nur die Extinktionswerte zu jeder zehnten Wellenlänge eines jeden achten aufgenommenen Spektrums werden in das Koordinatensystem eingetragen. Die graphische Verarbeitung einer größeren Datenmenge innerhalb vernünftiger Rechenzeiten würde der Einsatz eines leistungsstärkeren Computers erlauben. In Abbildung III.60 wird im Darstellungsfeld anstelle einer Kinetikmessung eine Mehrfachinjektion von all-trans- $\beta$ -Carotin in Hexan gezeigt. Ein ähnlicher Versuch wurde bereits unter Punkt III.3.1.6.1.1 beschrieben.

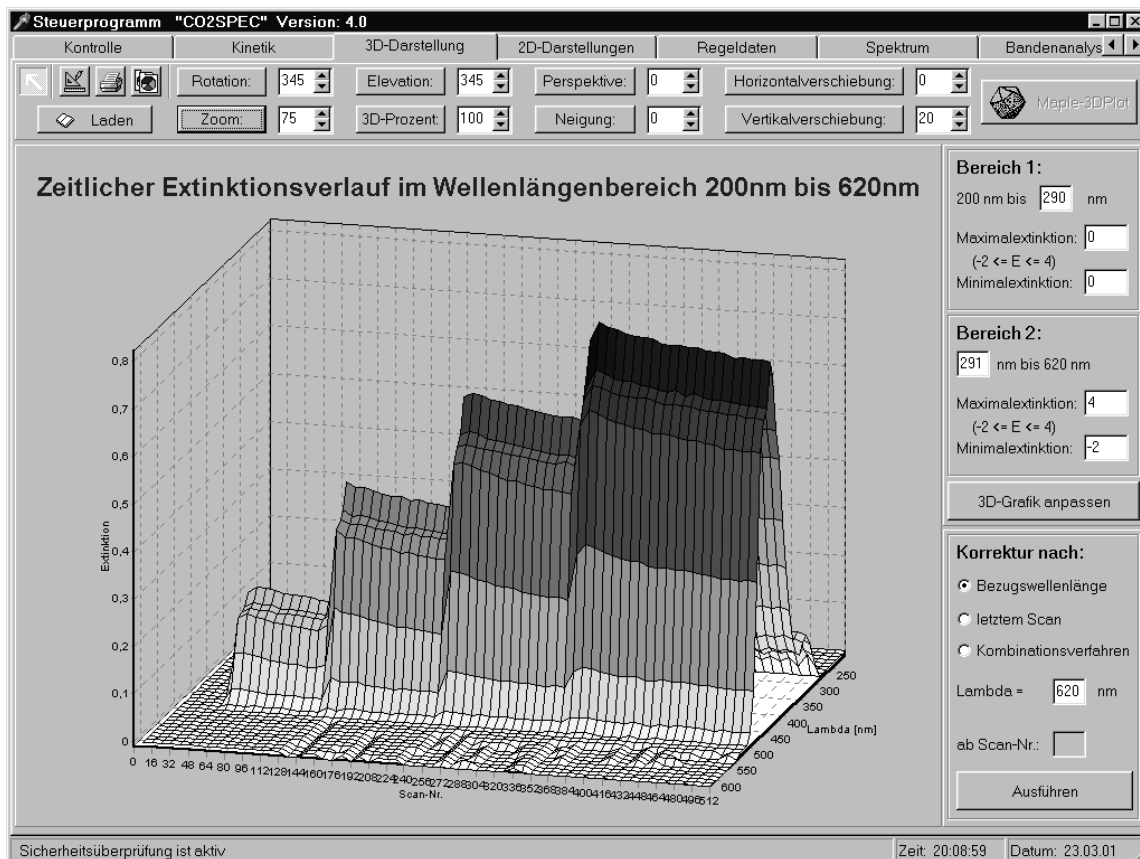


Abbildung III.60: Registerseite 3D-Darstellung.

Am oberen Rand der Registerseite „3D-Darstellung“ befindet sich eine TeeCommander-Komponente, welche mit 14 Knöpfen und acht SpinEdit-Feldern belegt ist. Der Zweck dieser Elemente sei im Folgenden kurz beschrieben. Rechts neben dem funktionslosen SpeedButton mit dem schräg nach links oben weisenden Pfeil befindet sich ein weiterer, durch dessen Bild verschiedene Zeichengeräte dargestellt werden. Nach Anklicken dieses Knopfes erscheint ein Diagrammeditor, durch den es ermöglicht ist, die verschiedenartigsten Einstellungen bezüglich des Erscheinungsbildes der dreidimensionalen Darstellung vorzunehmen. Es können mannigfache Änderungen, zum Beispiel an den Skalierungen und Beschriftungen der Achsen, am Diagrammtitel und an der Farbgebung der Graphik, vorgenommen werden. Wird der SpeedButton angeklickt, welcher das Bild eines Druckers trägt, dann wird eine Druckvorschau angezeigt. Bevor durch Betätigen des entsprechenden Knopfes anschließend ein Ausdruck der Graphik durch den Tintenstrahl-Farbdrucker erstellt wird, welcher in die Computeranlage integriert ist, können noch verschiedene Einstellungen getroffen werden. Zum Beispiel ist es möglich, das Papierformat und die Breite der Seitenränder festzulegen. Wenn der SpeedButton betätigt wird, welcher ein Bild mit zwei gleichen übereinanderliegenden Symbolen trägt, so wird eine Kopie der aktuellen Graphik erstellt und in die Zwischenablage des Betriebssystems eingefügt. Von hier aus kann die dreidimensionale Darstellung sehr leicht zum Beispiel in ein Schreibprogramm überführt werden. Unterhalb der soeben beschriebenen SpeedButtons befindet sich der BitButton mit der Aufschrift „Laden“, der schon erwähnt und dessen Funktion bereits vorgestellt wurde (siehe oben). In ihrem mittleren Bereich trägt die TeeCommander-Komponente acht Buttons, denen rechterhand jeweils ein SpinEdit-Feld zugeordnet ist. Durch diese Funktionselemente ist es ermöglicht, die dreidimensionale Graphik zu rotieren ( $0^\circ$  bis  $360^\circ$ ) und zu zoomen (0 % bis 300 %), sie aus einem bestimmten Elevationswinkel ( $0^\circ$  bis  $360^\circ$ ) zu betrachten, ihr mehr oder weniger Tiefe (1 % bis 100 %) zu verleihen, sie perspektivisch zu verzerren (0 % bis 100 %), sie zu neigen ( $0^\circ$  bis  $360^\circ$ ) und sie

horizontal und vertikal zu verschieben (jeweils -999 Pixel bis +999 Pixel). Werte, welche auf die Darstellung angewandt sind, werden in den SpinEdit-Feldern schwarz dargestellt. Wird in einem solchen Eingabefeld eine Veränderung vorgenommen, so erfolgt diese zunächst mit der Eintragung roter Ziffern. Erst wenn der neue Wert durch Anklicken des zugehörigen Knopfes zur linken Seite übernommen und auf die Graphik angewendet wurde, dann wird er in schwarzer Farbe im betreffenden Editierfeld angezeigt. Ganz rechts auf der TeeCommander-Komponente ist noch ein SpeedButton platziert, welcher das Bild eines Ikosaeders trägt. Dieser Knopf ist nur dann in den bedienbaren Zustand versetzt, wenn im Verlauf einer Kinetikmessung eine Datei erstellt wurde, welche die ermittelten Extinktionsdaten in einer Form enthält, die für das Programm Maple V (Waterloo Maple Inc.; Release 4) lesbar ist (siehe auch die Punkte III.3.8.1.2.1 und III.3.8.1.2.2). Ist der SpeedButton aktiv und wird er angeklickt, so wird diese Software mit anschließendem Öffnen eines bestimmten Worksheets<sup>46</sup> automatisch gestartet. Die abgespeicherten Werte können im Folgenden eingelesen und mit Hilfe des Befehls `pointplot3d` dreidimensional und frei drehbar dargestellt werden. Die vielfältigen Möglichkeiten, die Extinktionsdaten in unterschiedlicher Weise zu betrachten, bieten dem Programmierer die Gelegenheit, alle Bereiche des Spektralverlaufs ungehindert einzusehen, zum Beispiel auch solche, die hinter oder zwischen hohen Absorptionsbanden liegen. Dadurch sind wichtige Voraussetzungen für die Interpretation durchgeführter Messungen geschaffen.

Rechts neben dem Darstellungsfeld für die Extinktionsdaten und direkt unterhalb der TeeCommander-Komponente befindet sich ein Bedienfeld, welches in zwei Teile untergliedert ist und über einen Knopf verfügt. Letzterer ist nur dann bedienbar, wenn gerade Extinktionsdaten angezeigt werden. Das Bedienfeld ermöglicht es, optische Korrekturen an der dreidimensionalen Graphik vorzunehmen. Im Bereich kurzer Wellenlängen ( $\lambda < 280 \text{ nm}$ ) treten zum Beispiel häufig wegen des Detektierens von nur sehr geringen Lichtintensitäten (siehe Punkt III.3.6.2.4) starke Störungen in Form überaus hoher Extinktionswerte auf. Diese haben bei der Diagrammerstellung meist bestimmenden Einfluß auf das Ergebnis der automatischen Skalierung der Extinktionsachse, da sie fast immer die höchsten aller errechneten Absorptionsdaten darstellen. Während einer Kinetikmessung aufgezeichnete Banden im Bereich höherer Wellenlängen haben meist wesentlich geringere maximale Extinktionen. Um sie in angemessener Weise darzustellen, ist ein nachträgliches Herunterskalieren der Extinktionsachse vonnöten. Mit Hilfe des Diagrammeditors kann dies auf manuelle Weise erfolgen. Allerdings bleiben die hohen Absorptionswerte bei kurzen Wellenlängen dabei erhalten, und die graphische Darstellung ragt folglich über die Obergrenze des gezeichneten Koordinatensystems hinaus. Diese unschönen Effekte können mittels des erwähnten Bedienfeldes und seinen Funktionselementen beseitigt werden. Zunächst ist das Diagramm hierfür in zwei Gebiete zu unterteilen, was durch Eingabe einer Grenzwellenlänge in eines der obersten Editierfelder der Panel-Komponenten mit den Beschriftungen „Bereich 1“ und „Bereich 2“ ermöglicht ist. Die beiden Edit-Komponenten stehen durch die Programmierung miteinander in Verbindung. Sobald der Fokus des Computerprogramms durch den Anwender auf ein anderes Funktionselement der Benutzeroberfläche gesetzt wird, erfolgt eine automatische Anpassung des Grenzwellenlängenwertes im zugeordneten Editierfeld, so daß es zu keiner Gebietsüberschneidung oder einer Lücke kommen kann. Der erste Bereich erstreckt sich immer von der Wellenlänge 200 nm bis zur niedrigeren Grenzwellenlänge, der zweite stets von der höheren Grenzwellenlänge bis zur Wellenlänge 620 nm. Für beide Bereiche können Minimal- und Maximaextinktionen ( $-2 \leq E \leq 4$ ) anhand zur Verfügung gestellter Eingabefelder vorgegeben werden. Dabei werden auch negative Extinktionswerte akzeptiert. Dies ist sinnvoll, weil es möglich ist, daß sich die Lichtdurchlässigkeit des Druckbehälters während einer Kinetikmessung im Vergleich zur Referenzmessung erhöht. Zum Beispiel können eine Verminderung der Anzahl

<sup>46</sup> 3DGräf.mws

streuender Tröpfchen und/oder Aggregate durch einen ablaufenden Gleichgewichtsprozeß oder eine injektionsbedingte Drucksteigerung Ursachen hierfür sein. Möchte man die störenden hohen Extinktionswerte bei kurzen Wellenlängen aus der Graphik entfernen, so ist es zweckmäßig, der Minimal- und der Maximaextinktion im entsprechend abgegrenzten ersten Bereich die Werte Null zuzuordnen. Alle Änderungen in den Edit-Komponenten des beschriebenen Bedienfeldes werden mit roten Ziffern vorgenommen. Hierdurch wird ausgedrückt, daß die angezeigten Werte nur eingetragen sind, aber noch nicht auf die Graphik angewendet wurden. Schwarze Zahlen stehen für unveränderte Werte, von denen Gebrauch gemacht wurde. Auf Anklicken des aktivierten BitButtons mit der Aufschrift „3D-Grafik anpassen“ erfolgt eine Bearbeitung der dreidimensionalen Darstellung gemäß den Vorgaben in den entsprechenden Eingabefeldern. Wird dabei eine zu hohe Absorption erkannt, so wird dem betreffenden Wert die Maximaextinktion zugewiesen. Sinngemäß entsprechend wird mit zu niedrigen Absorptionswerten verfahren. Beim Wiedererstellen der dreidimensionalen Darstellung erfolgt eine automatische Neuskalierung der Extinktionsachse. Wurden die Vorgaben in den Eingabefeldern des Bedienfeldes in geeigneter Weise gewählt, so werden die interessierenden Banden eines spektroskopischen Meßverlaufes durch die neu gezeichnete Graphik in angemessener Weise dargestellt. Die Anzeige der Werte in den Eingabefeldern erfolgt nach ihrer Anwendung wieder durch schwarze Ziffern.

Unterhalb des soeben beschriebenen Bedienfeldes befindet sich noch ein weiteres. Es ermöglicht durch seine Funktionselemente die Durchführung verschiedener Korrekturen zum Zwecke der Datenglättung oder zum Eliminieren von Streuungseffekten. Der zum Starten der Überarbeitungen verwendete BitButton ist nur dann bedienbar, wenn gerade eine Graphik auf dem dafür vorhandenen Darstellungsfeld angezeigt wird. Anhand dreier RadioButtons kann ausgewählt werden, welches Verfahren angewendet werden soll.

Durch den obersten entscheidet man sich für eine Korrektur nach den Extinktionswerten zu einer Bezugswellenlänge. Diese Methode eignet sich in erster Linie zur Datenglättung. Anhand aufgenommener Messungen ist zu erkennen, daß sich Versetzungen von Einzelspektren zu höheren oder tieferen Extinktionswerten hin meist völlig gleichmäßig über den gesamten beobachteten Wellenlängenbereich erstrecken. Sie können deswegen leicht dadurch korrigiert werden, daß die gemessene Extinktion zu einer Wellenlänge, bei der keine Absorption stattfindet, von allen anderen Absorptionswerten des gleichen Spektrums abgezogen wird. Ist der oberste Radiobutton markiert, so ist nur die obere der beiden Edit-Komponenten des hier beschriebenen Bedienfeldes aktiviert. Hier ist die Bezugswellenlänge  $\lambda_{\text{Bezug}}$  einzutragen, die für die Korrektur maßgeblich sein soll. Sie sollte aus einem Bereich ohne Absorptionsbande ausgewählt werden. Wird der BitButton mit der Aufschrift „Ausführen“ betätigt, so werden für alle Extinktionsdaten  $E(k, \lambda)$  zu den spektroskopischen Einzelmessungen mit der Nummer  $k$  und den Wellenlängen  $\lambda$  im Spektralbereich von 200 nm bis 620 nm korrigierte Werte  $E_{\text{kor}}(k, \lambda)$  nach folgender Formel errechnet:

$$E_{\text{kor}}(k, \lambda) = E(k, \lambda) - E(k, \lambda_{\text{Bezug}}) \quad \text{Gl. III.35}$$

Anschließend wird die Graphik mit den geglätteten Extinktionsdaten neu erstellt.

Wird der mittlere der RadioButtons des unteren Bedienfeldes markiert, so trifft der Programmanwender dadurch die Wahl, daß nach den Extinktionswerten des zuletzt aufgenommenen Einzelspektrums korrigiert werden soll. Sinnvoll ist dies zum Beispiel dann, wenn sich durch eine Injektion eine bis zum Ende der Messung gleichbleibende Neigung der Grundfläche der graphischen Datendarstellung ergab und wenn nach nahezu vollständigem Ablauf einer Reaktionskinetik keine merkliche Absorptionsbande mehr im beobachteten Wellenlängenbereich verblieb. Eine mögliche Erklärung für eine auftretende Schräglage der Basis

der Extinktionsdaten kann im angeführten Fall eine injektionsbedingte Veränderung der Streuungseigenschaft des Druckbehälterinhalts sein. Trat eine Intensivierung der Streuung auf, so ist ein Ansteigen der Grundfläche zu kürzeren Wellenlängen hin zu beobachten, da energiereicheres Licht stärker gestreut wird [481]. Wenn der mittlere RadioButton markiert ist, dann befindet sich nur die untere der beiden Edit-Komponenten auf dem Bedienfeld im aktiven Zustand. Sie ermöglicht es dem Programmanwender, eine Grenze dafür vorzugeben, ab welcher Nummer  $k$  bezüglich der Einzelmessungen das ausgewählte Korrekturverfahren angewendet werden soll. Durch eine geeignete Eingabe in diesem Editierfeld kann verhindert werden, daß die Extinktionswerte des letzten erfaßten Spektrums auch von den spektroskopischen Datensätzen abgezogen werden, welche zu Zeiten aufgenommen wurden, zu denen noch keine Injektion erfolgt war. Wird der BitButton mit der Aufschrift „Ausführen“ betätigt, so werden für alle Extinktionsdaten  $E(k, \lambda)$  zu den Einzelmessungen mit der Nummer  $k$  und den Wellenlängen  $\lambda$  im Spektralbereich von 200 nm bis 620 nm ab der vorgegebenen Grenze korrigierte Werte  $E_{\text{kor}}(k, \lambda)$  errechnet. Es werden hierbei die Extinktionen des zuletzt aufgenommenen Spektrums  $E(k_{\text{max}}, \lambda)$  mit der Nummer  $k_{\text{max}}$ , welche 512 beträgt, subtrahiert:

$$E_{\text{kor}}(k, \lambda) = E(k, \lambda) - E(k_{\text{max}}, \lambda) \quad \text{Gl. III.36}$$

Die Extinktionsdaten zu Einzelmessungen, welche von niedrigerer Nummer  $k$  sind als im betreffenden Editierfeld angegeben, bleiben unangetastet. Nach Beendigung der Rechenoperationen wird die dreidimensionale Graphik mit den korrigierten Werten neu gezeichnet.

Wenn der unterste der drei RadioButtons auf dem unteren Bedienfeld mit einer Markierung versehen wird, so wählt der Programmanwender dadurch ein Kombinationsverfahren aus, welches zum Korrigieren die Extinktionsdaten zur letzten Einzelmessung und zu einer festlegbaren Bezugswellenlänge verwendet. Eine Anwendung dieser Methode ist zum Beispiel dann sinnvoll, wenn sich nach einer Injektion eine allmähliche Grundflächendrift mit annähernd linearer Zeitabhängigkeit einstellte. Zu einem derartigen Effekt kann es unter anderem dann kommen, wenn sich durch das Injizieren einer Lösung eine Ungleichgewichtslage ergibt, welche in Zusammenhang mit der Streuungseigenschaft des Druckbehälterinhalts steht, und wenn die nachfolgende Einstellung des Gleichgewichtszustands relativ langsam erfolgt. Bei Beendigung der Messung darf keine merkliche Absorptionsbande mehr im beobachteten Wellenlängenbereich vorhanden sein. Wird bei einer Kinetikmessung das Abfallen einer einzigen Absorptionsbande beobachtet, so kann diese Korrekturmethode zum Beispiel geeignet sein. Wenn der unterste der drei RadioButtons markiert ist, dann sind beide Edit-Komponenten des unteren Bedienfeldes aktiviert. In der oberen ist eine geeignete Bezugswellenlänge vorzugeben. Sie ist aus einem Bereich ohne Absorptionsbande auszuwählen. Das untere Eingabefeld dient dazu, eine Grenze dafür festzulegen, ab welcher Nummer  $k$  bezüglich der Einzelmessungen das ausgewählte Korrekturverfahren angewendet werden soll. Nach Anklicken des BitButtons mit der Aufschrift „Ausführen“ wird das Korrekturverfahren angewandt. Für alle Extinktionsdaten  $E(k, \lambda)$  zu den Einzelmessungen mit der Nummer  $k$  und den Wellenlängen  $\lambda$  im Spektralbereich von 200 nm bis 620 nm werden dabei ab der vorgegebenen Grenze korrigierte Werte  $E_{\text{kor}}(k, \lambda)$  errechnet. Dies geschieht unter Verwendung der Extinktionswerte des zuletzt aufgenommenen Spektrums  $E(k_{\text{max}}, \lambda)$  und den Daten zur Bezugswellenlänge  $\lambda_{\text{Bezug}}$  nach folgender Formel:

$$E_{\text{kor}}(k, \lambda) = E(k, \lambda) - E(k_{\text{max}}, \lambda) \cdot \frac{E(k, \lambda_{\text{Bezug}})}{E(k_{\text{max}}, \lambda_{\text{Bezug}})} \quad \text{Gl. III.37}$$

Die Extinktionsdaten zu Einzelmessungen, welche von niedrigerer Nummer  $k$  sind als im betreffenden Editierfeld angegeben, werden unverändert beibehalten. Nach Beendigung der Rechenoperationen wird die dreidimensionale Graphik mit den korrigierten Werten neu erstellt.

Der Programmanwender hat zum Zwecke der Verarbeitung einer durchgeführten Kinetikmessung von Fall zu Fall darüber zu entscheiden, ob eine Datenkorrektur notwendig und zweckmäßig ist und welche Methode gegebenenfalls zu bevorzugen ist. Eine erste Möglichkeit zur genaueren Untersuchung der Extinktionsdaten bietet die folgende Registerseite des Computerprogramms.

#### III.3.8.1.2.4 Zweidimensionale Darstellungen

Die Registerseite „2D-Darstellungen“ (siehe Abb. III.61) ermöglicht es, ausgesuchte Werte zu einer Kinetikmessung zweidimensional in Diagrammen wiederzugeben. Auch können Daten abgespeichert, Ausdrücke der Graphiken erstellt und Absorptionsmaxima bestimmt werden. In ihrem oberen Teil enthält die betreffende Registerseite zwei Diagramme. Dort werden immer und nur dann, wenn auf der Registerseite „3D-Darstellung“ Meßdaten ins Graphikfeld eingelesen sind, Kurven angezeigt. Das linke Diagramm dient zur Darstellung von Extinktionswerten in Abhängigkeit von der Wellenlänge, das rechte gibt diese im zeitlichen Verlauf wieder. Wird der Mauszeiger, welcher die Form eines Pfeils hat, über die Koordinatensysteme bewegt, so wird die aktuelle Position seiner Spitze in der StatusBar am unteren Rand der Benutzeroberfläche angezeigt. Dies ist für das grobe Auslesen von Meßdaten sehr vorteilhaft.

Welches Spektrum im linken Koordinatensystem gezeigt wird, ist in einem darunterliegenden Bedienfeld festlegbar. In diesem befindet sich oben eine SpinEdit-Komponente, in welche die Nummer der Einzelmessung einzutragen ist, zu der die wellenlängenabhängige Extinktionskurve gezeichnet werden soll. Wird hier eine Veränderung vorgenommen, so geschieht dies zunächst wieder nur durch rote Ziffern, um auszudrücken, daß der neue Vorgabewert noch nicht angewendet wurde. Wenn der Button mit der Beschriftung „Anzeigen“ betätigt wird, dann erfolgt eine Neuerstellung der Graphik, und das Spektrum der gewünschten Nummer wird unter automatischer Anpassung der Ordinatenkalierung gezeichnet. Die Anzeige der SpinEdit-Komponente wird hierauf wieder schwarz dargestellt, um auszudrücken, daß sie die Nummer des im Diagramm gezeigten Spektrums repräsentiert. Mit Hilfe weiterer Komponenten auf dem Bedienfeld, zweier Eingabefelder und einem BitButton, kann das Extinktionsmaximum innerhalb eines bestimmten Wellenlängenbereiches ermittelt werden. Die obere und die untere Grenze des zu untersuchenden Intervalls können anhand der Editierfelder festgelegt werden. Klickt man auf den BitButton mit der Aufschrift „Maximum“, so wird durch Wertevergleich der höchste Extinktionswert innerhalb des vorgegebenen Bereiches bestimmt. Anschließend wird dieser zusammen mit der zugehörigen Wellenlänge durch einen Schriftzug auf dem Bedienfeld angezeigt. Sollte es zwei gleiche höchste Extinktionen unterschiedlicher Lage innerhalb des Intervalls geben, dann werden die Daten zu beiden ausgegeben.

Klickt man mit der rechten Maustaste auf das linke Diagramm, so erscheint ein Pop-upMenu, bestehend aus vier Menüpunkten. Das erste Menüitem mit der Bezeichnung „Extinktionsachse“ stellt drei Untermenüpunkte zur Verfügung, anhand derer es ermöglicht ist, die Ordinate umzuskalieren. Es können Beginn sowie Anzahl und Schrittweite der Teilungen der Extinktionsachse geändert werden. Das zweite Menüitem mit der Bezeichnung „Ansicht“ stellt zwei Untermenüpunkte bereit. Durch sie kann festgelegt werden, ob das Diagramm waagrechte und senkrechte gestrichelte Gitternetzlinien besitzen soll oder nicht. Anklicken des dritten Menüitems mit der Bezeichnung „Speichern“ bewirkt das Öffnen eines Speicherdialogs. Hierin können das gewünschte Verzeichnis und ein Dateiname für das Werteabspei-



chern bestimmt werden. Es wird empfohlen, für die Spektrumsdaten immer die Dateinamenserweiterung \*.spc zu verwenden. Auf der Registerseite „Spektrum“ (siehe Punkt III.3.8.1.3) können nur Dateien mit diesem Namenssuffix in das Diagramm für Extinktionsspektren eingeladen werden. Das vierte im PopupMenu enthaltene Menüitem trägt die Bezeichnung „Drucken“. Wird es angeklickt, so wird auf dem an den Computer angeschlossenen Tintenstrahl-Farbdrucker ein Ausdruck des aktuellen wellenlängenabhängigen Extinktionsspektrums erstellt.

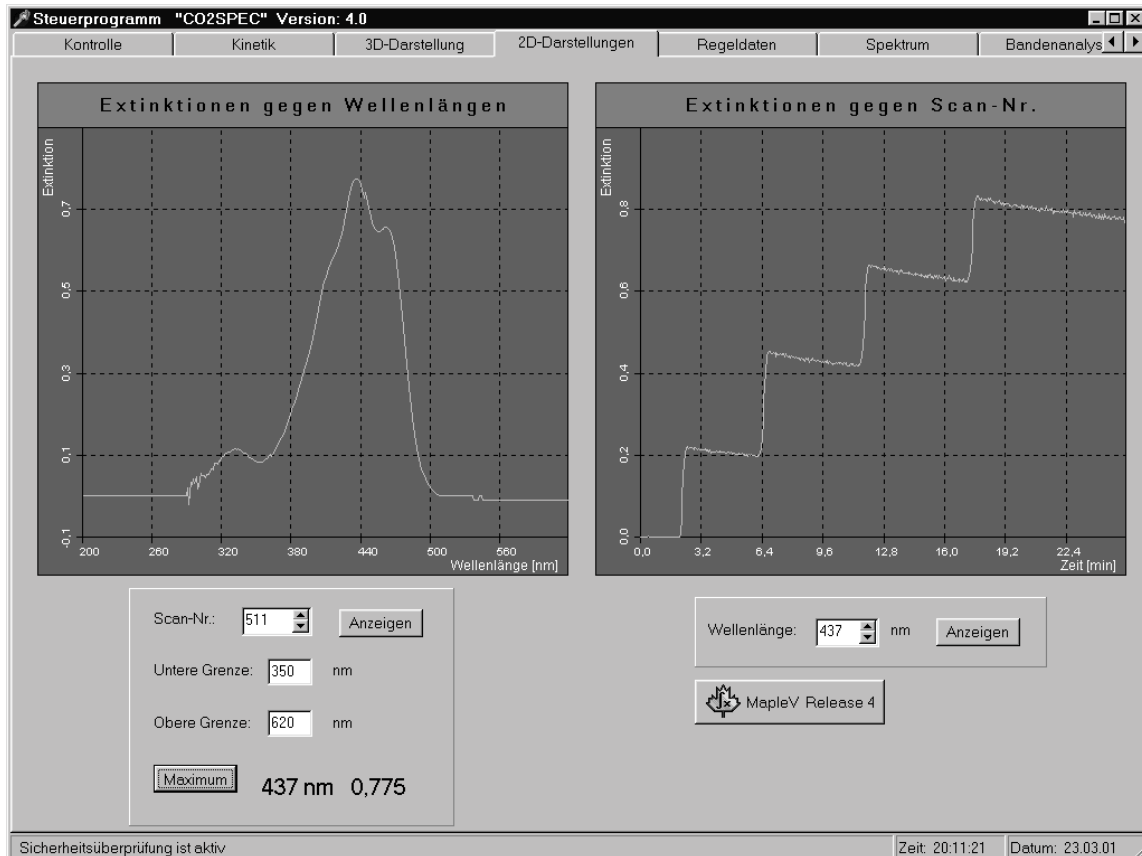


Abbildung III.61: Registerseite 2D-Darstellungen.

Auch unterhalb des rechten Diagramms auf der Registerseite „2D-Darstellungen“ gibt es ein Bedienfeld. Anhand seiner SpinEdit-Komponente kann vorgegeben werden, zu welcher Wellenlänge im darüberliegenden Koordinatensystem der zeitliche Extinktionsverlauf dargestellt werden soll. Das Aktualisieren der Graphik erfolgt hier ebenso erst nach Betätigen des betreffenden Buttons mit der Aufschrift „Anzeigen“. Wieder wird die bereits erklärte Symbolik mit schwarzen und roten Ziffern in der SpinEdit-Komponente benutzt.

Klickt man mit der rechten Maustaste auf das rechte Diagramm, so erscheint auch hierzu ein PopupMenu. Es ähnelt sehr stark dem bereits vorgestellten zum linken Graphikfeld, besitzt die gleichen Funktionen und bietet darüber hinaus noch Zusätzliches. Eine der Erweiterungen ist, daß das Menüitem mit der Bezeichnung „Ansicht“ einen dritten Untermenüpunkt zur Verfügung stellt, welcher den Titel „Beschriftung der Abszisse“ trägt. Durch ihn ist es ermöglicht festzulegen, ob die Extinktionen im Koordinatensystem gegen die Nummern der Einzelmessungen oder gegen die Zeit aufgetragen werden. Die andere Erweiterung ist, daß zwei Menüpunkte mit einer Speicherfunktion bereitgestellt sind. Der obere davon mit der Aufschrift „Speichern“ ermöglicht gewöhnliches Abspeichern durch einen Speicherdialog. Für die Vergabe des Dateinamens sei hier das Namenssuffix \*.k2D empfohlen. Der untere dieser beiden Menüpunkte trägt die Aufschrift „Speichern (lesbar für Maple)“. Wird er ange-

klickt, so wird durch den daraufhin geöffneten Speicherdialog das Abspeichern der Daten zum zweidimensionalen Extinktionsverlauf in einer Weise ermöglicht, welche ein direktes Einlesen der Werte in das Programm Maple V erlaubt.

Unterhalb des kleineren Bedienfeldes auf der rechten Seite befindet sich noch ein Bit-Button, welcher die Aufschrift „Maple V Release 4“ trägt. Wird er angeklickt, so wird die gleichnamige Software gestartet. Es ist vorgesehen, daß Auswertungen von zweidimensionalen zeitlichen Extinktionsverläufen zum Beispiel durch dieses oder ein anderes Programm vorgenommen werden. Der Verschiedenartigkeit von kinetischen Meßdaten kann durch sie auf einfachere Weise individuell Rechnung getragen werden als durch das die Apparatur kontrollierende Computerprogramm.

#### III.3.8.1.2.5 Druck- und Temperaturdaten

Die Registerseite „Regeldaten“ (siehe Abb. III.62) dient dazu, Temperatur- und Druckdaten, die während einer Kinetik-Hauptmessung aufgezeichnet wurden, zu veranschaulichen. Sie besitzt hierfür zwei Diagramme. Im linken werden die Luftthermostaten- und Autoklaventemperaturen dargestellt, im rechten die Drücke zu Vor- und Autoklavendruckbereich. Erfolgte während einer Kinetikmessung eine Regelung und Datenaufzeichnung durch den Computer, so werden die Temperatur- und Druckkurven automatisch in die Diagramme eingezeichnet, sobald die Registerseite „Regeldaten“ geöffnet wird. Wurde diese Aufgabe dagegen vom Mikrocontroller übernommen, so müssen die Daten erst noch in das Computerprogramm eingelesen werden. Um dies zu veranlassen, steht ein BitButton zur Verfügung, welcher die Aufschrift „Datenübertragung“ trägt. Er ist nur dann in den bedienbaren Zustand versetzt, wenn zuvor eine Regelung und Datenaufzeichnung durch den Mikrocontroller erfolgte. Nach Anklicken des aktivierten BitButtons werden die im Kleinrechner gespeicherten Werte der Reihe nach eingelesen. Währenddessen werden sie zusammen mit einer laufenden Nummer in der StatusBar angezeigt. Nach Beendigung des Lesevorgangs wird eine Darstellung der Daten in den Diagrammen vorgenommen.

Klickt man mit der rechten Maustaste auf eines der Diagramme, so erscheint jeweils ein PopupMenu mit fünf Menüitems. Durch den ersten Menüpunkt mit der Aufschrift „Temperaturachse“ bzw. „Druckachse“ wird eine Umskalierung der Ordinate des betreffenden Koordinatensystems ermöglicht. Das zweite Menüitem mit der Bezeichnung „Ansicht“ stellt drei untergeordnete Menüpunkte zur Verfügung, anhand derer darüber bestimmt werden kann, ob unterhalb des jeweiligen Diagramms eine Legende anzuzeigen ist und ob das betreffende Koordinatensystem waagrechte und senkrechte gestrichelte Gitternetzlinien enthalten soll. Durch den dritten Menüpunkt mit der Aufschrift „Speichern“ ist das Öffnen eines Speicherdialogs ermöglicht. Hier können vor dem Abspeichern das gewünschte Verzeichnis und ein Dateiname ausgewählt werden. Es wird empfohlen, für die Werte zu Temperaturen und Drücken die Extensionen \*.tvf bzw. \*.dvf zu verwenden. Nur Dateien mit diesen Namenserverweiterungen können später wieder in das betreffende Diagramm auf der hier beschriebenen Registerseite eingeladen werden. Das vierte Menüitem mit der Aufschrift „Drucken“ ermöglicht es, das jeweils entsprechende Diagramm auf dem Tintenstrahl-Farbdrucker, welcher an den Computer angeschlossen ist, auszudrucken. Durch den fünften Menüpunkt mit der Bezeichnung „Laden“ wird ein OpenFileDialog aufgerufen. Es ist dadurch ermöglicht, Daten zu Temperaturen und Drücken aus Dateien mit den Namenserverweiterungen \*.tvf bzw. \*.dvf auszuwählen, einzulesen und in den Koordinatensystemen darzustellen.

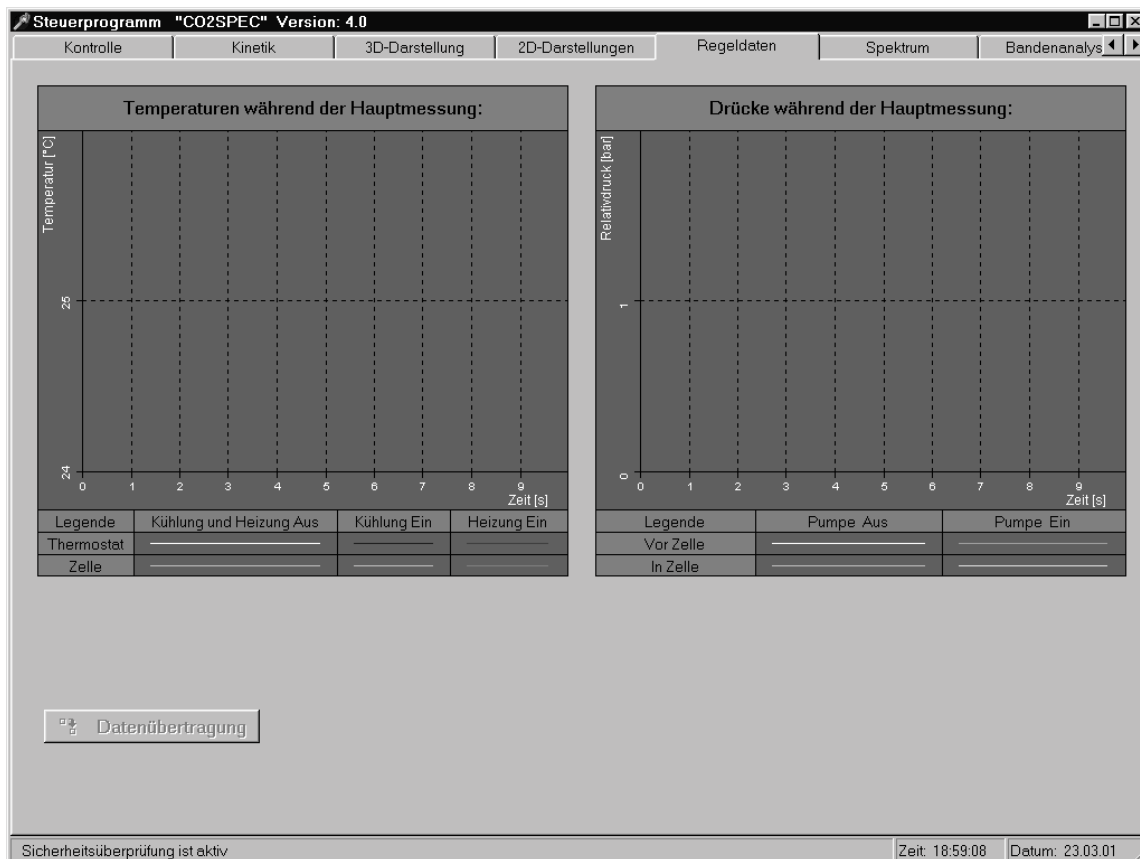


Abbildung III.62: Registerseite „Regeldaten“.

### III.3.8.1.3 Einzelspektrum

Bisweilen geht es nicht darum, eine Reaktionskinetik zu beobachten, sondern es soll nur ein einzelnes Absorptionsspektrum zu einer in komprimiertem Kohlendioxid gelösten chemischen Substanz erstellt werden. Auf einfache Weise kann dies dadurch erfolgen, daß ein Meßablauf, wie er unter Punkt III.3.8.1.2 beschrieben wurde, durchgeführt wird. Dabei ist die interessierende Verbindung während der Hauptmessung in den Druckbehälter hinein zu injizieren. Handelt es sich um einen Feststoff, dann muß hierfür ein Lösungsvermittler verwendet werden. Nach Beendigung des Meßablaufs kann anschließend auf der Registerseite „2D-Darstellungen“ ein Extinktionsspektrum aus den erhaltenen Meßdaten ausgewählt und untersucht werden.

Auf diese Art und Weise kann relativ schnell ein Absorptionsspektrum für eine chemische Substanz in komprimiertem Kohlendioxid als Lösungsmittel erhalten werden. Es sind aber auch Nachteile mit diesem Verfahren verbunden. Zum einen kann die zu untersuchende Verbindung nicht ohne Zuhilfenahme eines Lösungsvermittlers in den Druckbehälter hinein injiziert werden, wenn es sich dabei um einen Feststoff handelt. Deswegen ist es nicht möglich, von solchen Stoffen ein Absorptionsspektrum in reinem komprimiertem Kohlendioxid zu erstellen. Gewisse Beeinflussungen des Extinktionsspektrums durch den verwendeten Lösungsvermittler müssen hingenommen werden. Zum anderen ist mit der Injektion auch eine Drucksteigerung verbunden, wenn nach der Methode der Probenschleifenausspülung durch Kohlendioxid aus der Gasflasche gearbeitet wird (siehe Punkt III.3.1.6.1.1). Je größer diese ist und je mehr Lösungsvermittler benützt werden muß, desto weniger gut ist das vor Beginn der Hauptmessung aufgenommene Referenzspektrum als Vergleichsgrundlage für die Errechnung

von Extinktionswerten geeignet. Es resultieren daraus mehr oder weniger starke Verfälschungen.

Absorptionsspektren von chemischen Substanzen in komprimiertem Kohlendioxid als Lösungsmittel können auch ohne eine Injektion und ohne Verwendung eines Lösungsvermittlers angefertigt werden. Dies ist durch eine andere Experimentiermethode ermöglicht, bei der jeweils zwei Versuche durchgeführt werden. In jedem davon wird durch das Dioden-Array-Spektrophotometer ein Intensitätsspektrum aufgenommen, welches anschließend in das Computerprogramm eingelesen wird. Durch den einen Versuch werden Haupt-, durch den anderen Referenzintensitätswerte bestimmt. Erstere werden durch eine Messung erhalten, bei der sich die absorbierende Substanz unter den gewünschten Bedingungen im Druckbehälter befindet. Das zugehörige Referenzintensitätsspektrum muß, damit es als solches brauchbar ist, ohne die Verbindung, für die ein Extinktionsspektrum zu erstellen ist, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck angefertigt werden. Die Einhaltung identischer Zustandsbedingungen ist vor allem deswegen wichtig, weil die Charakteristik eines Intensitätsspektrums stark von der temperatur- und druckabhängigen Dichte des Befüllmediums Kohlendioxid beeinflusst wird (siehe Punkt III.3.6.2.4). Außerdem muß zur Gewinnung brauchbarer Referenzintensitätswerte darauf geachtet werden, daß alle eventuell beteiligten Begleitkomponenten (zum Beispiel ein Tensid und Wasser) in gleicher Stoffmenge in den Druckbehälter eingesetzt sind. Das Erstellen der beiden Intensitätsspektren sollte jeweils unter optimalen Lichtintensitätsverhältnissen bei Vollausschlag der Pegelanzeige des Dioden-Array-Spektrophotometers ohne auftretendes Blinken erfolgen. Hierfür ist die Apertur der in den optischen Aufbau (siehe die Abbn. VII.32 und VII.33) integrierten Irisblende (IB gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.38) entsprechend anzupassen. Durch das entwickelte Computerprogramm ist es ermöglicht, die gemessenen Intensitätsspektren abzuspeichern und später wieder einzuladen. Mit großer Wahrscheinlichkeit werden die Werte der Haupt- und Referenzintensitäten, welche für die Erstellung eines Extinktionsspektrums notwendig sind, unter verschiedenen Lichtintensitätsverhältnissen gemessen. Aus diesem Grunde ist es geboten, eine geeignete Normierung vorzunehmen, was ebenfalls durch das entwickelte Computerprogramm ermöglicht ist. Es erfolgt hierbei eine Multiplikation der Hauptintensitätswerte mit einem errechneten Faktor, so daß daraus eine Anpassung an die Referenzintensitätswerte in einem festlegbaren Wellenlängenbereich resultiert. Nach anschließender Erzeugung eines Extinktionsspektrums durch das Computerprogramm können die errechneten Daten gespeichert und ein Ausdruck des Diagramms erstellt werden.

Die soeben beschriebene Methode, ein Absorptionsspektrum einer in komprimiertem Kohlendioxid gelösten chemischen Substanz anzufertigen, ist zeitaufwendiger, da zwei Versuche durchgeführt werden müssen. Auch muß beim Anstecken der Lichtleiterenden an den seitlichen Druckbehälterfenstern darauf geachtet werden, daß möglichst keine Verdrillungen der Faserbündel vorliegen. Dies ist notwendig, damit es nicht zu wesentlichen Veränderungen der vom Dioden-Array-Spektrophotometer empfangenen spektralen Lichtintensitätsverteilung und damit zu einer größeren Verfälschung der errechneten Extinktionswerte kommt (siehe auch Punkt III.3.6.2.4). Es empfiehlt sich mit Markierungen an den Lichtleiterenden (siehe Abb. VII.25) und an den Lichtleiteradaptoren (siehe Abb. VII.23) zu arbeiten. Die bedeutenden Vorteile des Verfahrens sind, daß es möglich ist, ohne Lösungsvermittler und unter genau den gewünschten Temperatur- und Druckbedingungen zu messen. Dadurch können die Hauptintensitätswerte mit in optimaler Weise geeigneten Referenzintensitätswerten verrechnet werden.

Das Erstellen von Absorptionsspektren nach der zuletzt beschriebenen Methode ist im Computerprogramm durch die Registerseite „Spektrum“ (siehe Abb. III.63) ermöglicht. Oben enthält diese zwei Diagramme zur Darstellung von Spektren. Im linken Koordinatensystem wer-

den gemessene und normierte Intensitätsdaten eingezeichnet. Das rechte ist für errechnete Extinktionswerte vorgesehen. Wird der Mauszeiger, welcher die Gestalt eines Pfeils hat, über die Koordinatensysteme bewegt, so wird die aktuelle Position seiner Spitze in der StatusBar am unteren Rand der Benutzeroberfläche angezeigt. Für das grobe Auslesen von Daten ist dies sehr praktisch. Unterhalb der Diagramme befinden sich vier GroupBox-Komponenten mit verschiedenen Knöpfen, Eingabefeldern und Schriftzügen.

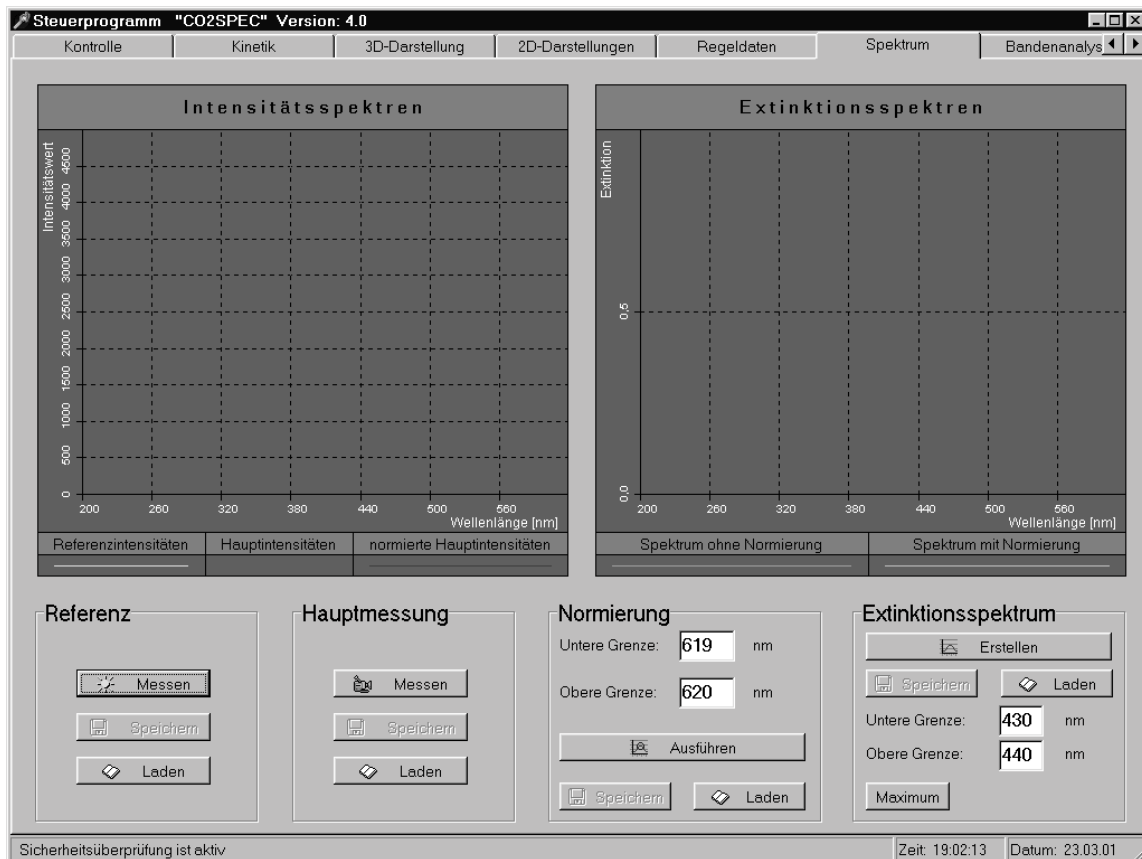


Abbildung III.63: Registerseite „Spektrum“.

Das Gruppenfeld ganz links mit dem Titel „Referenz“ enthält drei BitButtons, deren Funktionen in Zusammenhang mit Referenzintensitätswerten stehen.

Das Betätigen des obersten der Knöpfe bewirkt, daß die Aufnahme eines Referenzintensitätsspektrums eingeleitet wird. Hierbei wird dem Programmanwender als erstes durch einen Dialog mitgeteilt, daß zunächst eine Dunkelmessung vorgenommen wird. Bestätigt der Experimentator, daß der Dunkelschieber (SU gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.35), welcher in den optischen Aufbau (siehe die Abbn. VII.32 und VII.33) integriert ist, geschlossen ist, dann werden 16mal in Folge Diodendaten vom Dioden-Array-Spektrophotometer eingelesen. Durch Bestimmen von Mittelwerten und darauffolgendem Ausführen einer Wellenlängentransformation (siehe Punkt III.3.8.1.2.2) werden hieraus Dunkelwerte  $I_{MCS220}^{Dunkel}(\lambda)$  errechnet. Anschließend erscheint ein neues Dialogfenster, durch welches die eigentliche Referenzmessung angekündigt und der Experimentator dazu aufgefordert wird, den Dunkelschieber wieder zu öffnen und die Pegelanzeige des Spektrometers auf Vollausschlag einzustellen. Letzteres hat durch Verändern der Apertur der Irisblende (IB gemäß Tab. VII.1; siehe Abb. VII.38) zu geschehen. Nach Betätigung des angebotenen Ok-Buttons werden wieder 16mal in Folge Diodendaten vom Dioden-Array-Spektrophotometer eingelesen. Hieraus werden nach Mittelwertbildungen und einer Wellenlängentransformation Referenzintensitätswerte  $I_{MCS220}^{Referenz}(\lambda)$

errechnet. Anschließend werden von diesen die ermittelten Dunkelwerte  $I_{MCS\ 220}^{Dunkel}(\lambda)$  abgezogen, so daß korrigierte Referenzintensitätswerte  $I_{MCS\ 220}^{Referenz,korr}(\lambda)$  erhalten werden. Für alle Wellenlängen  $\lambda$  im Intervall von 200 nm bis 620 nm wird gerechnet:

$$I_{MCS\ 220}^{Referenz,korr}(\lambda) = I_{MCS\ 220}^{Referenz}(\lambda) - I_{MCS\ 220}^{Dunkel}(\lambda) \quad \text{Gl. III.38}$$

Als nächstes wird für das Diagramm zur Darstellung von Intensitätsspektren unter Berücksichtigung aller vorliegenden Daten eine geeignete Ordinatenkalierung ermittelt. Anschließend wird das Koordinatensystem angepaßt, wenn dies notwendig ist, und die ermittelten korrigierten Referenzintensitätswerte  $I_{MCS\ 220}^{Referenz,korr}(\lambda)$  werden in gelber Farbe eingetragen. Außerdem wird der zweite der Knöpfe im Gruppenfeld „Referenz“, welcher die Aufschrift „Speichern“ trägt, in den aktiven Zustand versetzt.

Dieser mittlere BitButton ist generell nur dann betätigbar, wenn in das Diagramm zur Darstellung von Intensitätsspektren Referenzintensitätswerte eingezeichnet sind. Wird der aktivierte Knopf angeklickt, so wird ein Speicherdialog geöffnet. Durch ihn können ein Verzeichnis ausgewählt, ein Dateiname festgelegt und anschließend die aktuell gültigen Referenzintensitätswerte  $I_{MCS\ 220}^{Referenz,korr}(\lambda)$  abgespeichert werden. Damit die Referenzdaten ohne weiteres als solche erkannt werden können, ist im Dateinamen das Namenssuffix \*.ref zu verwenden. Unbeabsichtigtes Überschreiben bereits existierender Dateien wird durch einen Dialog mit einer Nachfrage, ob wirklich unter dem gegebenen Namen gespeichert werden soll, verhindert.

Der unterste der drei BitButtons im Gruppenfeld „Referenz“ ermöglicht es, abgespeicherte Intensitätswerte als Referenzdaten in das Computerprogramm einzuladen. Wird er angeklickt, so erscheint ein OpenFileDialog, durch den eine bestimmte Datei ausgewählt und geöffnet werden kann. Akzeptiert werden dabei Dateien, welche das Namenssuffix \*.ref oder \*.msr tragen. Die letztgenannte Extension kennzeichnet Dateien, welche Hauptintensitätswerte beinhalten. Manchmal kann es nämlich zu Vergleichszwecken sinnvoll sein, auch solche Daten als Referenzdaten zu verwenden. Nach dem Lesen der ausgesuchten Wertedatei wird für das Diagramm zur Darstellung von Intensitätsspektren unter Berücksichtigung aller vorliegenden Intensitätswerte eine geeignete Ordinatenkalierung ermittelt. Anschließend wird das Koordinatensystem angepaßt, wenn dies erforderlich sein sollte, und die geladenen Werte werden in gelber Farbe eingezeichnet. Außerdem wird der BitButton, welcher das Abspeichern von Referenzintensitätswerten ermöglicht, in den betätigbaren Zustand versetzt.

Das Gruppenfeld mit dem Titel „Hauptmessung“ beinhaltet ebenfalls drei BitButtons. Ihre Funktionen ähneln sehr stark denen der Knöpfe in der GroupBox „Referenz“, sie stehen jedoch im Zusammenhang mit Hauptintensitätswerten.

Wird der BitButton mit der Aufschrift „Messen“ betätigt, so wird die Erstellung eines Hauptintensitätsspektrums eingeleitet. Der folgende Meß- und Verarbeitungsablauf entspricht dem beim Anfertigen eines Spektrums von Referenzintensitäten. Wieder wird vor der eigentlichen Messung eine Dunkelmessung durchgeführt. Die ermittelten Hauptintensitätsdaten  $I_{MCS\ 220}^{Haupt}(\lambda)$  werden in analoger Weise mit den bestimmten Dunkelwerten  $I_{MCS\ 220}^{Dunkel}(\lambda)$  verrechnet. Für alle Wellenlängen  $\lambda$  im Intervall von 200 nm bis 620 nm werden korrigierte Hauptintensitätswerte  $I_{MCS\ 220}^{Haupt,korr}(\lambda)$  erhalten durch:

$$I_{MCS\ 220}^{Haupt,korr}(\lambda) = I_{MCS\ 220}^{Haupt}(\lambda) - I_{MCS\ 220}^{Dunkel}(\lambda) \quad \text{Gl. III.39}$$

Im Folgenden werden diese Daten in das Diagramm zur Darstellung von Intensitätsspektren fuchsinrot eingetragen. Wenn es erforderlich sein sollte, dann erfolgt hierbei auch eine Umskalierung der Ordinate. Schließlich wird noch der BitButton des betreffenden Gruppenfeldes mit der Aufschrift „Speichern“ in den aktiven Zustand versetzt.

Nur dann, wenn im Diagramm zur Darstellung von Intensitätsspektren Hauptintensitätswerte eingetragen sind, ist dieser mittlere Knopf bedienbar. Durch ihn ist es ermöglicht, einen Speicherdialog zu öffnen und die aktuell gültigen Hauptintensitätswerte  $I_{MCS220}^{Haupt,korr}(\lambda)$  abzuspeichern. Bei der Vergabe des Dateinamens ist das Namenssuffix \*.msr zu verwenden, damit die Hauptintensitätsdaten ohne weiteres als solche zu erkennen sind.

Der unterste BitButton im Gruppenfeld „Hauptmessung“ dient zum Einladen von abgespeicherten Hauptintensitätsspektren. Wird er betätigt, so erscheint ein OpenDialog, durch den eine bestimmte Datei ausgewählt und geöffnet werden kann. Akzeptiert werden dabei Dateien, welche die Extension \*.msr oder \*.ref tragen. Manchmal kann es nämlich zu Vergleichszwecken sinnvoll sein, auch Referenzintensitätswerte als Hauptintensitätsdaten zu verwenden. Nach dem Lesen der Daten werden diese in das Diagramm zur Darstellung von Intensitätsspektren fuchsinrot eingezeichnet. Sollte es notwendig sein, so erfolgt hierbei auch eine Umskalierung der Ordinate. Zuletzt wird noch der mittlere BitButton des Gruppenfeldes „Hauptmessung“ in den aktiven Zustand versetzt.

Um ein gutes Extinktionsspektrum erstellen zu können, ist es notwendig, die beiden zu einer bestimmten Messung gehörenden Intensitätsspektren aufeinander abzustimmen. Mit größter Wahrscheinlichkeit wurden das Referenz- und das Hauptintensitätsspektrum nämlich unter verschiedenen Lichtintensitätsverhältnissen gemessen (siehe oben). Die Durchführung einer Normierung sowie das Speichern und Laden von in entsprechender Weise errechneten Intensitätswerten ist durch die Funktionselemente des Gruppenfeldes „Normierung“ ermöglicht.

Zunächst ist ein Wellenlängenbereich festzulegen, welcher zur Bestimmung des Normierungsfaktors herangezogen wird. Hierfür stehen zwei Editierfelder zur Eingabe der unteren und oberen Intervallsgrenze zur Verfügung. Der Wellenlängenbereich, welcher auch nur eine einzige Wellenlänge umfassen kann, ist so auszuwählen, daß das Hauptintensitätsspektrum in ihm keine Absorptionsbande aufweist. Die untere Grenzwellenlänge des Intervalls sei als  $\lambda_{UG}$ , die obere als  $\lambda_{OG}$  bezeichnet. Sind die erforderlichen Referenz- und Hauptintensitätswerte geladen und sind gültige Normierungsgrenzen (200 nm bis 620 nm) vorgegeben, so ist der BitButton mit der Aufschrift „Ausführen“ zu betätigen. Als erstes wird der Normierungsfaktor  $f$  nach folgender Formel bestimmt:

$$f = \frac{\sum_{\lambda=\lambda_{UG}}^{\lambda_{OG}} I_{MCS220}^{Referenz,korr}(\lambda)}{\sum_{\lambda=\lambda_{UG}}^{\lambda_{OG}} I_{MCS220}^{Haupt,korr}(\lambda)} \quad \text{Gl. III.40}$$

Anschließend werden für alle Wellenlängen  $\lambda$  im Bereich von 200 nm bis 620 nm normierte Hauptintensitätswerte  $I_{MCS220}^{Haupt,norm}(\lambda)$  errechnet zu:

$$I_{MCS220}^{Haupt,norm}(\lambda) = f \cdot I_{MCS220}^{Haupt,korr}(\lambda) \quad \text{Gl. III.41}$$

Es folgt, daß diese Werte in das Diagramm zur Darstellung von Intensitätsspektren in roter Farbe eingezeichnet werden. Anschließend wird noch der BitButton mit der Aufschrift „Speichern“ im Gruppenfeld „Normierung“ betätigbar gemacht.

Ein Beispiel für eine durchgeführte Normierung eines Hauptintensitätsspektrums ist durch Abbildung III.64 gegeben. Das gezeigte Diagramm entspricht dem linken zur Darstellung von Intensitätswerten auf der Registerseite „Spektrum“. Unter anderem sind ein Referenz- und ein Hauptintensitätsspektrum enthalten. Beide Messungen wurden bei einer Temperatur von 40 °C und einem Druck von 300 bar vorgenommen. Sie wurden angefertigt, um unter diesen Bedingungen ein Extinktionsspektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin zu erstellen. Das Referenzintensitätsspektrum weist bei 476 nm seinen höchsten Intensitätswert auf. Die Beschickung des Druckbehälters zur Aufnahme des Hauptintensitätsspektrums erfolgte folgendermaßen: Mittels einer 5 mL-Präzisionsspritze der Firma Hamilton (Darmstadt) wurden 3 mL einer  $10^{-4}$  m Lösung<sup>47</sup> von all-trans- $\beta$ -Carotin (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.02236) in Diethylether (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.00921) auf den Boden der Kammer des Edelstahlzylinders gegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel durch einen in das Stahlgefäß eingeleiteten schwachen Stickstoffstrom entfernt. Um das  $\beta$ -Carotin nach dem Unterdrucksetzen des Autoklaven vollständig und relativ schnell im Kohlendioxid zu lösen, wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.6) gerührt. Der Farbstoff  $\beta$ -Carotin absorbiert in dem Wellenlängenbereich, in dem die durch das Spektrometer erfaßte spektrale Lichtintensitätsverteilung ihren höchsten Wert besitzt, wenn der Druckbehälter nur Kohlendioxid unter einem Druck von 300 bar bei einer Temperatur von 40 °C beinhaltet. Aus diesem Grund führte beim Messen des Hauptintensitätsspektrums erst eine größere Öffnung der in den optischen Aufbau integrierten Irisblende als bei der Referenzmessung zu einem Vollausschlag der Pegelanzeige am Dioden-Array-Spektrophotometer. In Wellenlängenbereichen, in denen  $\beta$ -Carotin nicht oder nur wenig absorbiert, wurden infolgedessen höhere Hauptintensitätswerte gemessen. Zur Berechnung eines geeigneten Normierungsfaktors wurde das Intervall von 619 nm bis 620 nm festgelegt. Der Farbstoff  $\beta$ -Carotin weist in diesem Wellenlängenbereich keine merkliche Absorption auf. In dem durch Abbildung III.64 gezeigten Diagramm sind auch die errechneten normierten Hauptintensitätswerte eingezeichnet. Vor allem im Bereich hoher Wellenlängen kann die Qualität der durchgeführten Kurvenanpassung als sehr gut bewertet werden. Bei kurzen Wellenlängen ist sie etwas schlechter. Dies läßt sich dadurch begründen, daß das Intervall zur Bestimmung des Normierungsfaktors weit entfernt liegt. Streuungseffekte machen sich außerdem bei kurzen Wellenlängen stärker bemerkbar. Des weiteren können Abweichungen in den Kurvenverläufen der spektralen Lichtintensitätsverteilung, die durch das Dioden-Array-Spektrophotometer erfaßt werden, über verschiedene Experimente hinweg zum Beispiel dadurch entstehen, daß die Lichtleiter in einer etwas anderen Art und Weise an den seitlichen Fenstern des Druckbehälters angesteckt werden. Achtet man darauf, die Lichtleiter jedesmal möglichst ohne eine Verdrillung anzubringen, so hält sich dieser Effekt in Grenzen.

Der BitButton mit der Aufschrift „Speichern“ im Gruppenfeld „Normierung“ ist nur dann betätigbar, wenn das Diagramm zur Darstellung von Intensitätsspektren auf der linken Seite der Registerseite „Spektrum“ normierte Hauptintensitätswerte enthält. Wird der aktivierte Knopf angeklickt, so wird ein Speicherdialog geöffnet. Durch ihn können die aktuell gültigen normierten Hauptintensitätswerte  $I_{MCS220}^{Haupt, norm}(\lambda)$  abgespeichert werden. Bei der Vergabe des Dateinamens ist hier das Namenssuffix \*.nrm zu wählen. Dadurch können normierte Hauptintensitätswerte ohne weiteres als solche erkannt werden.

Das Gruppenfeld „Normierung“ enthält letztlich noch einen BitButton, welcher die Aufschrift „Laden“ trägt. Er dient zum Einladen von abgespeicherten normierten Hauptintensitätswerten. Wird er betätigt, so erscheint ein OpenFileDialog, durch den eine bestimmte Datei ausgewählt und geöffnet werden kann. Akzeptiert werden dabei nur Dateien, welche die Ex-

<sup>47</sup>  $\Delta C_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{Diethylether}} = 4,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} / L$



tension \*.nm tragen. Nach dem Lesen der Daten werden diese in das Diagramm zur Darstellung von Intensitätsspektren in roter Farbe eingezeichnet. Anschließend wird noch der BitButton mit der Aufschrift „Speichern“ im Gruppenfeld „Normierung“ in den aktiven Zustand versetzt.

Wird mit der rechten Maustaste auf das linke Diagramm der Registerseite „Spektrum“ geklickt, so erscheint ein PopupMenu mit sechs Menüpunkten. Das erste Menüitem mit der Bezeichnung „Intensitätsachse“ stellt zwei Untermenüpunkte zur Verfügung, anhand derer die Anzahl der Teilungen der Ordinate und die zugehörige Schrittweite geändert werden können. Ein weiteres Menüitem mit der Bezeichnung „Ansicht“ bietet drei untergeordnete Menüpunkte an, durch die darüber bestimmt werden kann, ob unterhalb des Diagramms eine Legende anzuzeigen ist und ob das Koordinatensystem waagrechte und senkrechte gestrichelte Gitternetzlinien enthalten soll. Das dritte Menüitem trägt die Aufschrift „Löschen“ und stellt fünf Untermenüpunkte bereit, sofern Daten im Diagramm eingezeichnet sind. Es kann ausgewählt werden, ob alle Kurven aus beiden Diagrammen der Registerseite „Spektrum“ entfernt werden sollen oder ob nur sämtliche Intensitätswerte zu beseitigen sind. Außerdem ist es möglich, einzeln über das Löschen von Referenz-, Haupt- und normierten Hauptintensitäten zu verfügen. Voraussetzung dafür ist jeweils, daß die entsprechenden Kurven von Bestand sind. Durch das vierte Menüitem des PopupMenus mit der Aufschrift „Speichern“ werden vier untergeordnete Menüpunkte angeboten. Es können Daten zu Referenz-, Haupt- und normierten Hauptintensitäten abgespeichert werden, sofern solche im Diagramm eingezeichnet sind. Dabei sind die bereits erwähnten Konventionen bezüglich der Dateinamenserweiterungen zu beachten. Des weiteren ist es ermöglicht, Referenz-, Haupt- und normierte Hauptintensitäten in einer einzigen Datei als Intensitätensatz abzuspeichern. Im Dateinamen ist hierbei das Namenssuffix \*.int zu verwenden. Das fünfte Menüitem des PopupMenus trägt die Aufschrift „Laden“. Es stellt vier Untermenüpunkte zur Verfügung, durch welche Referenz-, Haupt- und normierte Hauptintensitäten und Intensitätensätze ins Diagramm eingeladen werden können. Das Anklicken des sechsten Menüitems mit der Aufschrift „Drucken“ bewirkt, daß ein Ausdruck der Graphik auf dem Tintenstrahl-Farbdrucker angefertigt wird, welcher in die Computereinlage integriert ist.

Rechts unten auf der hier beschriebenen Registerseite befindet sich noch ein Gruppenfeld mit dem Titel „Extinktionsspektrum“. Der oberste darin enthaltene BitButton trägt die Beschriftung „Erstellen“. Auf Anklicken dieses Knopfes werden Daten für ein Extinktionsspektrum errechnet, sofern dem Computerprogramm wenigstens Referenz- und Hauptintensitätswerte zur Verfügung stehen. Wurde keine Normierung vorgenommen, so werden Extinktionen  $E_{\text{Normierung}}^{\text{ohne}}(\lambda)$  zu allen Wellenlängen  $\lambda$  im Intervall von 200 nm bis 620 nm nach folgender Formel errechnet:

$$E_{\text{Normierung}}^{\text{ohne}}(\lambda) = \lg \left( \frac{I_{\text{MCS 220}}^{\text{Referenz, korr}}(\lambda)}{I_{\text{MCS 220}}^{\text{Haupt, korr}}(\lambda)} \right) \quad \text{Gl. III.42}$$

Nach einer automatischen Skalierung der Ordinate werden die Extinktionswerte in das Diagramm zur Darstellung von Extinktionsspektren in grüner Farbe eingezeichnet. Wurde dagegen zuvor eine Normierung des Hauptintensitätsspektrums durchgeführt, dann werden nach Anklicken des BitButtons mit der Aufschrift „Erstellen“ Extinktionen  $E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}}(\lambda)$  zu allen Wellenlängen  $\lambda$  im Intervall von 200 nm bis 620 nm berechnet. Dies geschieht nach folgender Formel:

$$E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}}(\lambda) = \lg \left( \frac{I_{\text{MCS 220}}^{\text{Referenz, korr}}(\lambda)}{I_{\text{MCS 220}}^{\text{Haupt, norm}}(\lambda)} \right) \quad \text{Gl. III.43}$$

Im Anschluß daran erfolgt eine automatische Skalierung der Ordinate, und die Extinktionswerte werden in das Diagramm zur Darstellung von Extinktionsspektren in aquamariner Farbe eingezeichnet. Auf jeden Fall wird nach dem Errechnen und Einzeichnen von Extinktionswerten der BitButton mit der Aufschrift „Speichern“ im Gruppenfeld „Extinktionsspektrum“ bedienbar gemacht. Durch eine bestimmte Vorgehensweise ist es ermöglicht, daß sowohl das Absorptionsspektrum mit Normierung als auch das ohne im rechten Diagramm angezeigt werden. Hierzu muß der BitButton mit der Aufschrift „Erstellen“ zunächst vor dem Erzeugen normierter Hauptintensitätswerte betätigt werden. Danach ist eine Normierung durchzuführen, und der Knopf zur Erstellung eines Extinktionsspektrums ist erneut anzuklicken. Anhand der beiden Extinktionskurven im rechten Diagramm kann dann die Auswirkung der Normierung auf die Beschaffenheit des Absorptionsspektrum studiert werden.

Der BitButton mit der Aufschrift „Speichern“ im Gruppenfeld „Extinktionsspektrum“ ist nur dann in den betätigbaren Zustand versetzt, wenn das Diagramm zur Darstellung von Extinktionswerten wenigstens eine Kurve enthält. Wird der aktivierte Knopf angeklickt, so wird ein Speicherdialog geöffnet. Durch ihn können die aktuellen Extinktionsdaten  $E_{\text{Normierung}}^{\text{ohne}}(\lambda)$  und  $E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}}(\lambda)$  gemeinsam abgespeichert werden. Bei der Vergabe des Dateinamens ist hier das Namenssuffix \*.spc zu wählen. Dadurch können Extinktionsdaten ohne weiteres als solche erkannt werden.

Des weiteren enthält das Gruppenfeld „Extinktionsspektrum“ einen BitButton, welcher die Aufschrift „Laden“ trägt. Er dient zum Einladen von abgespeicherten Extinktionsdaten. Wird er betätigt, so erscheint ein OpenFileDialog, durch den eine bestimmte Datei ausgewählt und geöffnet werden kann. Akzeptiert werden dabei nur Dateien, welche die Extension \*.spc tragen. Nach dem Lesen der Daten werden diese in das Diagramm zur Darstellung von Extinktionsspektren eingezeichnet. Wenn es erforderlich ist, so erfolgt hierbei auch eine Umskalierung der Ordinate. Schließlich wird noch der BitButton mit der Aufschrift „Speichern“ im Gruppenfeld „Extinktionsspektrum“ in den aktiven Zustand versetzt.

Durch weitere zur Verfügung stehende Komponenten, zwei Eingabefelder und einem BitButton kann innerhalb eines festlegbaren Wellenlängenbereiches das Extinktionsmaximum ermittelt werden. Anhand der Editierfelder ist es ermöglicht, die obere und untere Grenze des zu untersuchenden Intervalls festzulegen. Auf Betätigen des BitButtons mit der Aufschrift „Maximum“ wird durch Wertevergleich der höchste Extinktionswert innerhalb des vorgegebenen Bereiches bestimmt. Anschließend wird dieser zusammen mit der zugehörigen Wellenlänge durch einen Schriftzug innerhalb des Gruppenfeldes „Extinktionsspektrum“ angezeigt. Wenn es zwei gleiche höchste Extinktionen innerhalb des Intervalls gibt, so werden die Daten zu beiden ausgegeben.

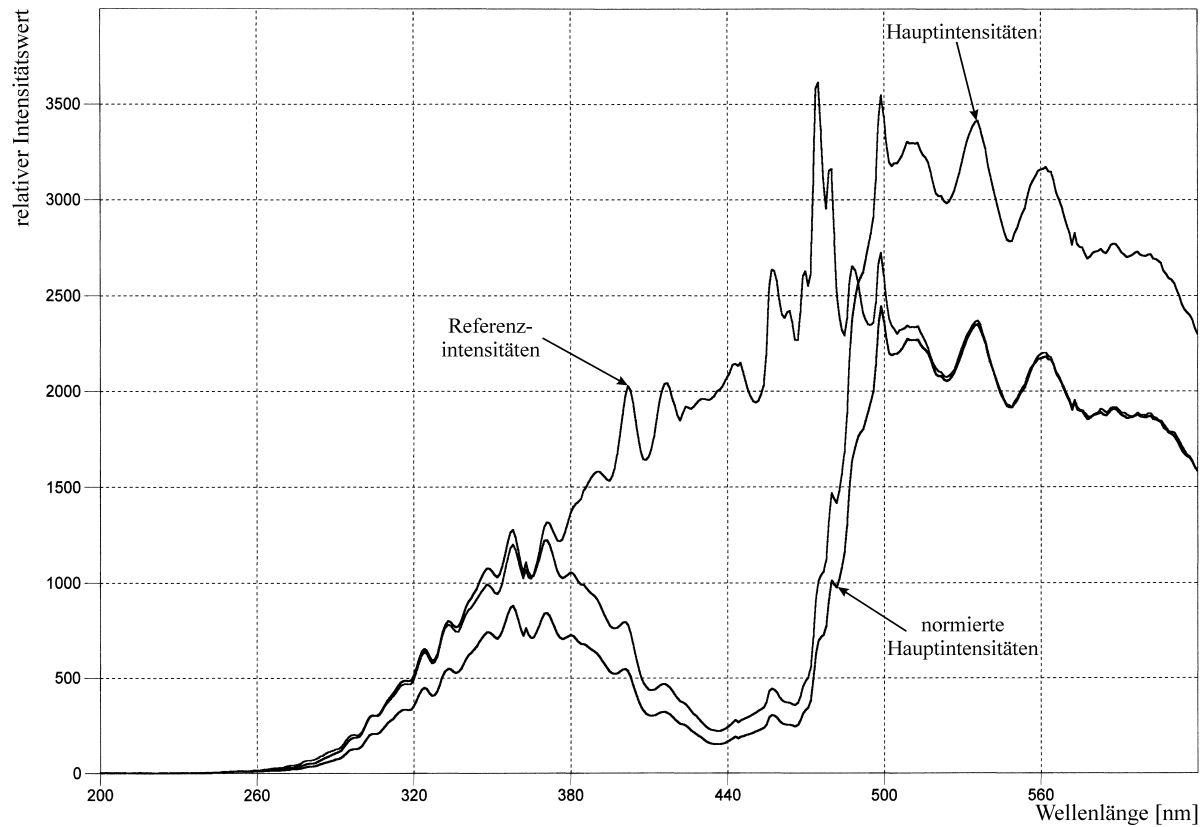


Abbildung III.64: Intensitätsatz zur Erstellung eines Extinktionsspektrums von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$  ;  $p = 300\text{ bar}$  ;  $c_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2} = 3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ).

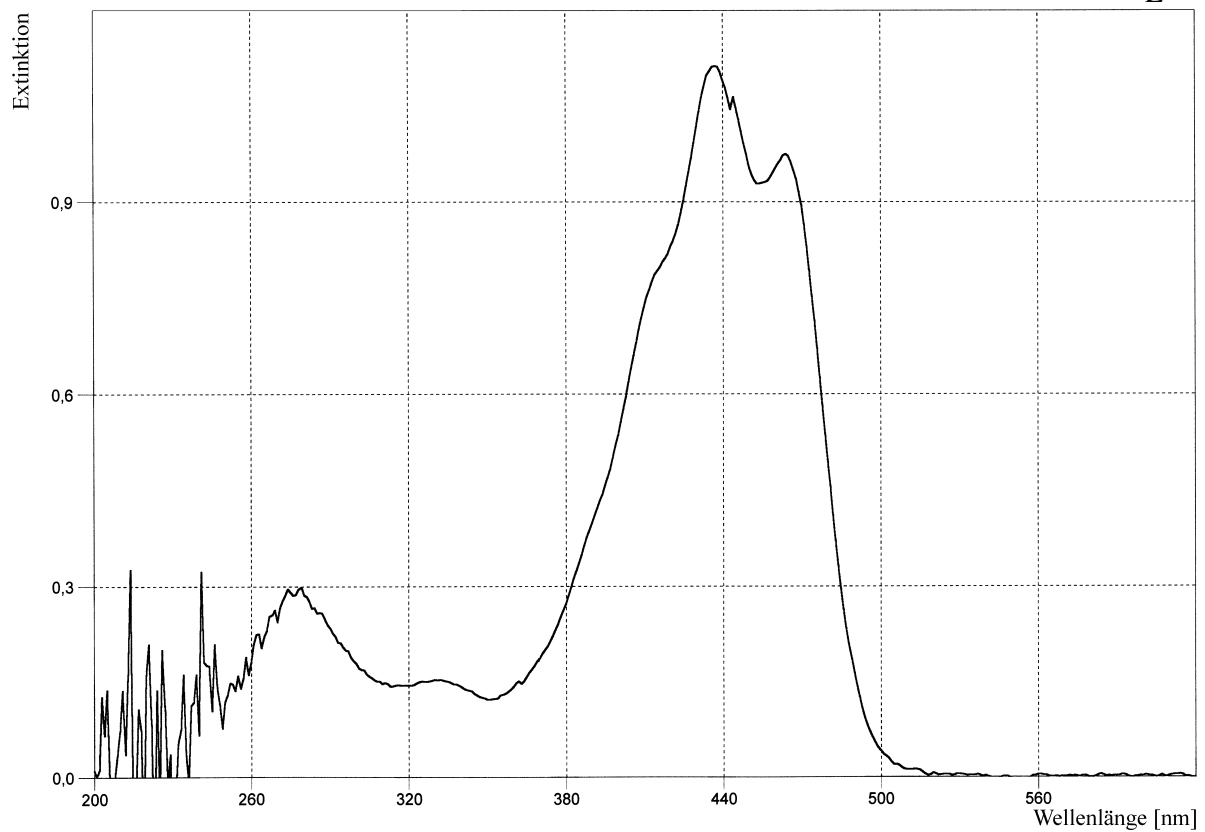


Abbildung III.65: Extinktionsspektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$  ;  $p = 300\text{ bar}$  ;  $c_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2} = 3 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ).

Klickt man mit der rechten Maustaste auf das rechte Diagramm der Registerseite „Spektrum“, dann erscheint ebenfalls ein PopupMenu mit sechs Menüpunkten. Das erste Menüitem mit der Bezeichnung „Extinktionsachse“ stellt zwei Untermenüpunkte bereit, anhand derer die Anzahl der Teilungen der Ordinate und die zugehörige Schrittweite geändert werden können. Ein weiteres Menüitem mit der Bezeichnung „Ansicht“ bietet drei untergeordnete Menüpunkte an, durch die darüber bestimmt werden kann, ob unterhalb des Diagramms eine Legende anzuzeigen ist und ob das Koordinatensystem waagrechte und senkrechte gestrichelte Gitternetzlinien enthalten soll. Das dritte Menüitem trägt die Aufschrift „Löschen“ und stellt vier Untermenüpunkte zur Verfügung, sofern Daten im Diagramm eingezeichnet sind. Es kann ausgewählt werden, ob alle Kurven aus beiden Diagrammen der Registerseite „Spektrum“ entfernt werden sollen oder ob nur sämtliche Extinktionswerte zu beseitigen sind. Außerdem ist es möglich, einzeln über das Löschen von Extinktionsdaten zu bestimmen, die mit oder ohne eine Normierung entstanden sind. Voraussetzung dafür ist jeweils, daß die entsprechenden Kurven bestehen. Durch das vierte Menüitem des PopupMenus mit der Aufschrift „Speichern“ wird ein Speicherdialog geöffnet, welcher das Abspeichern der aktuell im Diagramm eingezeichneten Extinktionswerte in Dateien mit der Namensendung \*.spc ermöglicht. Das fünfte Menüitem des PopupMenus trägt die Aufschrift „Laden“. Hierdurch können abgespeicherte Extinktionswerte aus Dateien mit dem Namenssuffix \*.spc ins Diagramm eingelesen werden. Das Anklicken des sechsten Menüitems mit der Aufschrift „Drucken“ bewirkt, daß ein Ausdruck der Graphik auf dem in die Computeranlage integrierten Tintenstrahl-Farbdrucker angefertigt wird.

Abbildung III.65 zeigt das Extinktionsspektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in Kohlendioxid als Lösungsmittel bei einer Temperatur von 40 °C und einem Druck von 300 bar. Es wurde aus den in Abbildung III.64 wiedergegebenen Intensitätswerten nach Vornehmen einer Normierung erstellt. Vor allem bei höheren Wellenlängen ist es von sehr guter Qualität. Im kurzwelligen Bereich ist das Spektrum aus Gründen, die bei der Behandlung der Intensitätsspektren bereits genannt wurden (siehe oben), von geringerer Güte. Bei Wellenlängen im Intervall von ca. 280 nm bis ca. 310 nm treten Abweichungen in Richtung zu hoher Extinktionen auf. Im Bereich von Wellenlängen, die kürzer als ca. 280 nm sind, sind starke Störungen zu beobachten, welche sich durch die hier vorliegenden äußerst geringen Lichtintensitätswerte begründen. Das Maximum bei 280 nm entsteht künstlich durch diese Beeinträchtigungen. Als Artefakt ist auch die Erscheinung bei 444 nm anzusehen. Im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 620 nm weist das angefertigte Spektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40 °C und einem Druck von 300 bar (siehe Abb. III.65) zwei Absorptionsmaxima auf. Das höhere liegt bei 437 nm, das niedrigere bei 464 nm. Ein zusätzliches deutlich schwächeres Maximum fällt bei 330 nm auf. Vermutlich wird es durch die Anwesenheit eines geringen Anteils an cis- $\beta$ -Carotin verursacht, welches im Umfeld dieser Wellenlänge zwischen 300 nm und 350 nm absorbiert [498]. Die oben angegebenen Lagen der Absorptionsmaxima wurden durch einen Wertevergleich aus den vorliegenden Extinktionsdaten gewonnen. Ansonsten sind im Spektrum zwei Schultern zu erkennen, die durch Wendepunkte im Extinktionskurvenverlauf bei ca. 405 nm und ca. 415 nm charakterisiert sind.

Das gemessene Absorptionsspektrum läßt sich sehr gut mit einem Spektrum aus der Literatur [499] vergleichen. Man betrachte diesbezüglich Abbildung III.66. Dort wird ein Spektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 35 °C und einem Druck von 413,7 bar (6000 psi) gezeigt. Das Profil dieses Spektrums stimmt mit dem in Abbildung III.65 wiedergegebenen im Bereich ab ca. 310 nm zu höheren Wellenlängen hin sehr gut überein. In der Literatur wird die Lage des höchsten Absorptionsmaximums zu 437 nm angegeben, die des zweithöchsten zu 462 nm. Die markantere der beiden Schultern wird dort durch die Wellenlänge 412 nm charakterisiert. Eine mögliche Erklärung

für die geringen Abweichungen der Wellenlängenwerte sind die unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen bei den beiden Versuchen (siehe auch Punkt IV.2.1). Die gute Übereinstimmung des gemessenen Spektrums mit dem aus der Literatur demonstriert die gute Tauglichkeit des angewandten Meßverfahrens.

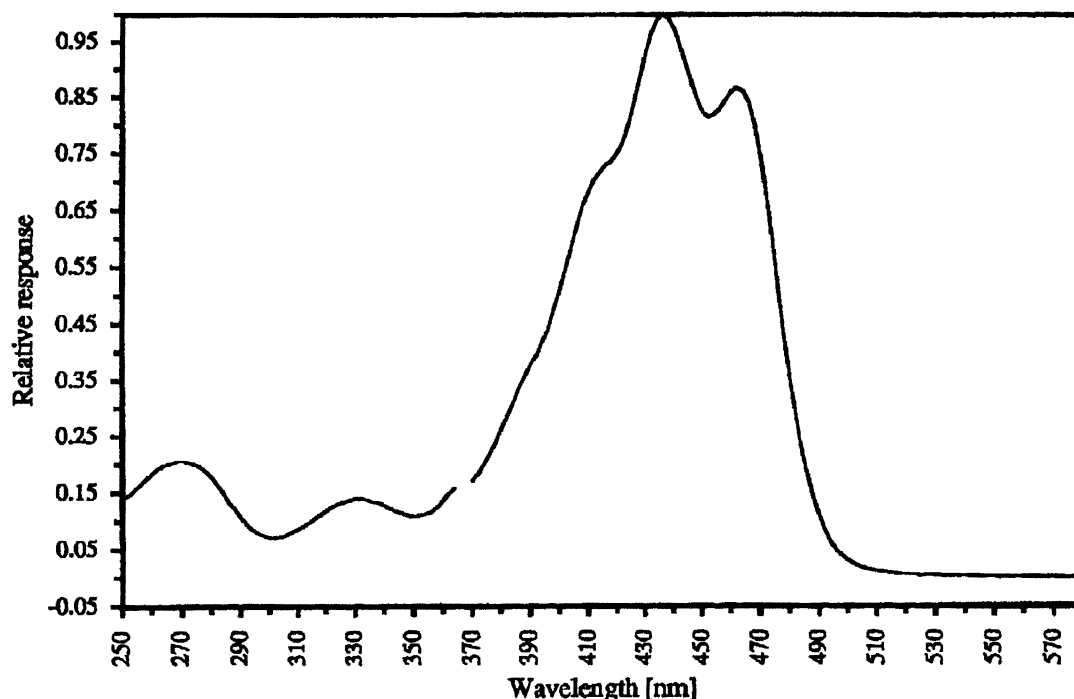


Abbildung III.66: Absorptionsspektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid aus der Literatur [499] ( $\Theta = 35^\circ\text{C}$ ;  $p = 413,7\text{ bar}$ ).

Um abschätzen zu können, mit welcher Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit Extinktionswerte nach der unter diesem Punkt beschriebenen Methode quantitativ bestimmt werden können, wurden weitere Absorptionsspektren von all-trans- $\beta$ -Carotin unter Variation der Konzentration bei sonst gleichen Bedingungen erstellt. Es wurde dabei genau so vorgegangen, wie bei der Anfertigung des in Abbildung III.65 gezeigten Spektrums. In Tabelle III.12 sind die Konzentrationen von  $\beta$ -Carotin  $c_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2}$  in Kohlendioxid in nach Größe geordneter Reihenfolge angegeben, welche sich jeweils nach dem Druckaufbau und nach ausreichendem Rühren bei den insgesamt vier einschlägigen Versuchen ergaben. Des weiteren werden die Extinktionswerte  $E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}}(\lambda)$  aufgeführt, welche in den erstellten Spektren bei den Wellenlängen ihrer Absorptionsmaxima durch Wertevergleich bestimmt werden konnten. Bei der Anfertigung der zusätzlichen Spektren wurden bei der Meßvorbereitung nicht 3 mL (Nr. 3 in Tab. III.12) einer  $10^{-4}$  m Lösung von all-trans- $\beta$ -Carotin in Diethylether auf den Boden der Kammer des Edelstahlzylinders gegeben, sondern je einmal 1 mL, 2 mL und 4 mL (Nr. 1, 2 und 4 in Tab. III.12).

Bei allen Versuchen war eine vollständige Auflösung des  $\beta$ -Carotins in Kohlendioxid gegeben. Dies zeigte sich dadurch, daß durch weitere Drucksteigerungen über 300 bar hinaus keine eindeutigen Extinktionszunahmen mehr festgestellt werden konnten. Die komplette Auflösung des  $\beta$ -Carotins in Kohlendioxid unter den Druck- und Temperaturbedingungen, bei denen die Spektren erstellt wurden, wird auch durch Löslichkeitsdaten aus der Literatur [500] untermauert.

Durch Licht- und Temperatureinwirkung kann all-trans- $\beta$ -Carotin zu cis- $\beta$ -Carotin isomerisieren [498, 554, 555]. Das Vorliegen unterschiedlicher Isomerisierungsgrade darf bei

den verschiedenen Versuchen allerdings ausgeschlossen werden. Alle Spektren wurden unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen und nach etwa gleich langen Temperier- und Bestrahlungszeiten angefertigt.

Nr.:	$c_{\beta\text{-Carotin}}^{CO_2} [10^{-6} \cdot \text{mol} / \text{L}]$	$E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}} (330 \text{ nm})$	$E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}} (437 \text{ nm})$	$E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}} (463 \text{ nm})$
1	1	0,153	0,434	0,369
2	2	0,122	0,734	0,631
3	3	0,154	1,113	0,975
4	4	0,201	1,579	1,380

Tabelle III.12: Höhe der Extinktionsmaxima in Absorptionsspektren von all-trans- $\beta$ -Carotin in Kohlendioxid bei 40 °C und 300 bar bei verschiedenen Konzentrationen.

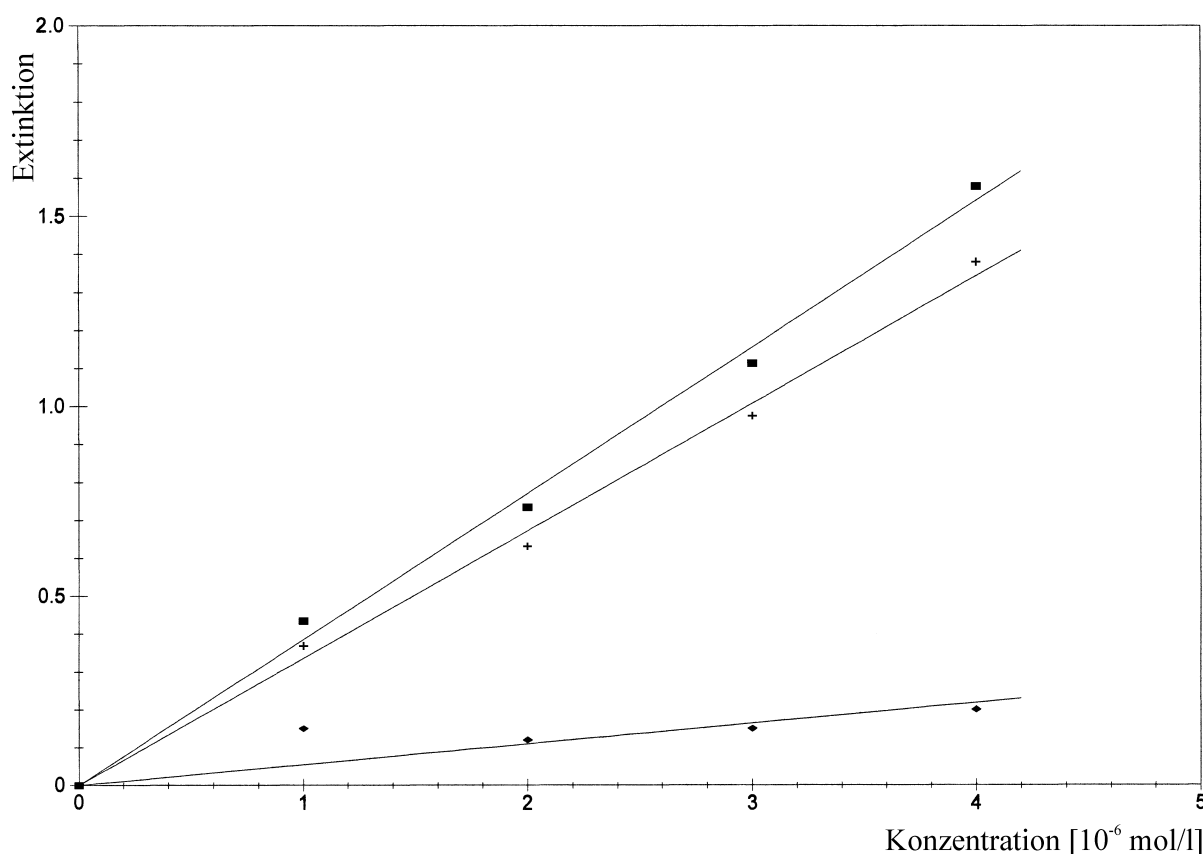


Abbildung III.67: Extinktionsdaten mit Normierung von all-trans- $\beta$ -Carotin in Kohlendioxid bei 40 °C und 300 bar; Überprüfung auf Erfüllung des Lambert Beer'schen Gesetzes

(♦:  $E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}} (330 \text{ nm})$ ; ■:  $E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}} (437 \text{ nm})$ ; + :  $E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}} (463 \text{ nm})$ ).

Durch Abbildung III.67 werden die in Tabelle III.12 wiedergegebenen Werte, eingetragen in ein Diagramm, veranschaulicht. Im Idealfall liegen alle Punkte genau auf einer Geraden durch den Koordinatenursprung, so wie dies durch das Lambert Beer'sche Gesetz beschrieben wird:

$$E(\lambda) = d \cdot \sum_{i=1}^m \varepsilon_i(\lambda) \cdot c_i \quad \text{Gl. III.44}$$

Hierin sind  $E(\lambda)$  die Gesamtextinktion bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $d$  die Dicke der von Licht durchstrahlten Schicht,  $m$  die Anzahl der im untersuchten System vorhandenen Komponenten,  $\varepsilon_i(\lambda)$  der molare dekadische Extinktionskoeffizient des Stoffes  $i$  bei der Wellenlänge  $\lambda$  und  $c_i$  die Konzentration der Substanz  $i$ . Angewendet auf den vorliegenden Sachverhalt kann es unter Vernachlässigung der Grundextinktion formuliert werden zu:

$$E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}}(\lambda) = d \cdot \varepsilon_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2}(\lambda) \cdot c_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2} \quad \text{Gl. III.45}$$

Wie gut die bei den verschiedenen Konzentrationen von  $\beta$ -Carotin  $c_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2}$  in Kohlendioxid gemessenen Extinktionswerte  $E_{\text{Normierung}}^{\text{mit}}(\lambda)$  einen linearen Zusammenhang erfüllen, kann durch Korrelationskoeffizienten  $r_\lambda$  ausgedrückt werden. Bei  $n$  Wertepaaren bezüglich einer Wellenlänge  $\lambda$  errechnen sie sich zu [505]:

$$r_\lambda = \frac{\sum_{i=1}^n (c_{\beta\text{-Carotin},i}^{\text{CO}_2} - \hat{c}_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2}) (E_{\text{Normierung},i}^{\text{mit}}(\lambda) - \hat{E}_{\text{Normierung}}^{\text{mit}}(\lambda))}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_{\beta\text{-Carotin},i}^{\text{CO}_2} - \hat{c}_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2})^2 (E_{\text{Normierung},i}^{\text{mit}}(\lambda) - \hat{E}_{\text{Normierung}}^{\text{mit}}(\lambda))^2}} \quad \text{Gl. III.46}$$

mit

$$\hat{c}_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2} = \frac{\sum_{i=1}^n c_{\beta\text{-Carotin},i}^{\text{CO}_2}}{n} \quad \text{Gl. III.47}$$

und

$$\hat{E}_{\text{Normierung}}^{\text{mit}}(\lambda) = \frac{\sum_{i=1}^n E_{\text{Normierung},i}^{\text{mit}}(\lambda)}{n} \quad \text{Gl. III.48}$$

Wenn der Korrelationskoeffizient gleich  $\pm 1$  ist, so ist Linearität zu 100 % gegeben. Keine lineare Abhängigkeit besteht, wenn  $r_\lambda$  den Wert Null hat. Tabelle III.13 zeigt die errechneten Korrelationskoeffizienten.

Weniger gut ist ein linearer Zusammenhang durch die Wertepaare zu dem schwachen Maximum bei 330 nm erfüllt. Dies begründet sich zum einen dadurch, daß im Wellenlängenbereich dieser Absorptionsbande relativ geringe Lichtintensitäten gemessen werden. Zum anderen ist die Unvollkommenheit des angewendeten Normierungsverfahrens aufzuführen. Zusammengenommen können sich daraus relativ große Fehler ergeben. Das Auftreten von weit abweichenden Meßpunkten kommt vor allem im Bereich kurzer Wellenlängen vor. Gute Linearität ist dagegen bezüglich der Wertepaare festzustellen, die zu den Wellenlängen 437 nm und 463 nm bestimmt wurden. Ursachen hierfür sind die wesentlich besseren Lichtintensitätsverhältnisse und ein geringerer Normierungsfehler. Bei Verwendung einer 150 W-Xenonlampe als Lichtquelle ist es folglich für die Genauigkeit von Untersuchungen vorteilhaft, wenn Absorptionen bei relativ hohen Wellenlängen beobachtet werden können.

In Abbildung III.67 werden zu den Punkten, die gemeinsam einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  zuzuordnen sind, auch Bestgeraden durch den Koordinatenursprung gezeigt. Deren Steigungen  $S_\lambda$  [L/mol] wurden nach folgender Formel ermittelt [504]:

$$S_{\lambda} = \frac{\sum_{i=1}^n c_{\beta\text{-Carotin},i}^{CO_2} \cdot E_{\text{Normierung},i}^{mit}(\lambda)}{\sum_{i=1}^n (c_{\beta\text{-Carotin},i}^{CO_2})^2} \quad \text{Gl. III.49}$$

Dabei ist  $n$  die Anzahl der für die Berechnung verwendeten Wertepaare. Für jede Bestgerade standen fünf Punkte zur Verfügung, da der Koordinatenursprung miteinbezogen wurde. Tabelle III.13 gibt die errechneten Steigungen  $S_{\lambda}$  [ $L/mol$ ] bezüglich der Wertepaare zu einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$  wieder. Gleichung III.45 läßt sich umformulieren zu:

$$E_{\text{Normierung}}^{mit}(\lambda) = S_{\lambda} \cdot c_{\beta\text{-Carotin}}^{CO_2} \quad \text{Gl. III.50}$$

Es gilt nämlich:

$$\varepsilon_{\beta\text{-Carotin}}^{CO_2}(\lambda) = \frac{S_{\lambda}}{d} \quad \text{Gl. III.51}$$

Mit der bekannten Schichtdicke  $d$  von 4 cm, welche dem Durchmesser der Kammer des Druckbehälters entspricht, und den Werten für  $S_{\lambda}$  lassen sich nach Gleichung III.51 leicht Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{\beta\text{-Carotin}}^{CO_2}(\lambda)$  errechnen. Bezüglich des höchsten Absorptionsmaximums bei 437 nm ergibt sich ein Wert von  $96300 L/(mol \cdot cm)$ . In der Literatur [142] wird zu einem Spektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 70 °C und einem Druck von 310 bar für das höchste Absorptionsmaximum, das in diesem Fall bei 430 nm festgestellt wurde, ein Extinktionskoeffizient von  $39100 L/(mol \cdot cm)$  angegeben. Der zum Spektrum in Abbildung III.65 bestimmte Wert von  $\varepsilon_{\beta\text{-Carotin}}^{CO_2}(437 \text{ nm})$  ist mit einem Faktor von 2,5 größer. Erklärungsgründe dafür können die unterschiedlichen Versuchsbedingungen sein. In verschiedenen Literaturstellen [501, 502] wird darüber berichtet, daß für Extinktionskoeffizienten von in überkritischem Kohlendioxid gelösten Stoffen eine Druck- und Temperaturabhängigkeit beobachtet wurde. Vermutlich wurde bei der Erstellung des Literaturspektrums auch etwas Ethanol als Lösungsvermittler für  $\beta$ -Carotin zum Zwecke des Injizierens benützt, woraus sich eine gewisse Veränderung der Eigenschaften des lösenden Mediums ergibt. Als weitere Gründe für die Verschiedenheit der Extinktionskoeffizienten sind Unterschiede im apparativen Aufbau und in der Meßmethode anzuführen.

$\lambda$ [nm]	$S_{\lambda}$ [ $L/mol$ ]	$r_{\lambda}$
330	54667	0,8429
437	385233	0,9976
463	335867	0,9977

Tabelle III.13: Steigungen und Korrelationskoeffizienten zu den in Abbildung III.67 gezeigten Bestgeraden zu den Punkten bezüglich der Wellenlänge  $\lambda$ .

Durch einen anderen Versuch ließ sich ein Extinktionskoeffizient besser mit Daten aus der Literatur vergleichen: Hierbei wurden zuerst 50 mL n-Hexan (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.04368) mittels einer Pipette in den geöffneten Druckbehälter gegeben. Daraufhin wurde ein Referenzintensitätenspektrum erstellt. Anschließend wurden mit einer Präzisionspritze der



Firma Hamilton 1,5 mL einer Lösung<sup>48</sup> von all-trans- $\beta$ -Carotin (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.02236) in n-Hexan mit einer Konzentration von  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  hinzugegeben, und es folgte die Anfertigung eines Hauptintensitätenspektrums. Nach einer Normierung bezüglich des Wellenlängenbereiches von 619 nm bis 620 nm wurde ein Extinktionsspektrum erzeugt. Dieses besaß gemäß einem Wertevergleich bei 456 nm sein höchstes Absorptionsmaximum mit einer Extinktion von 0,855. Daraus läßt sich ein Extinktionskoeffizient von  $122300 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$  bestimmen. Die in einem Spektrenatlas [503] zum entsprechenden Absorptionsmaximum von all-trans- $\beta$ -Carotin in Hexan gegebenen Daten lassen hierfür auf einen Wert von  $135200 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$  schließen. Der gemessene Wert ist etwas niedriger und stimmt mit einer relativen Abweichung von 9,5 % mit dem Literaturwert überein.

#### III.3.8.1.4 Bandenanalyse

Durch die Registerseite „Bandenanalyse“ ermöglicht es das Computerprogramm, ein Absorptionsspektrum in Einzelbanden aufzulösen und eine Bestkurve durch die gemessenen Extinktionswerte hindurch zu ermitteln. Eine Ansicht dieser Bedienoberfläche zeigt Abbildung III.68. Rechts oben ist ein Diagramm zur Darstellung von Extinktionsdaten enthalten. Wurden zuvor durch die Funktionen der Registerseite „Spektrum“ wellenlängenabhängige Absorptionsdaten erstellt oder wurden solche in das dortige Diagramm zur Darstellung von Extinktionswerten eingeladen, so erscheint das gleiche Spektrum in der Graphik auf der Registerseite „Bandenanalyse“, wenn diese aufgeschlagen wird.

Klickt man mit der rechten Maustaste auf das Koordinatensystem, so erscheint ein PopupMenu mit fünf Menüpunkten. Das erste Menüitem mit der Bezeichnung „Extinktionsachse“ stellt zwei Untermenüpunkte bereit, anhand derer die Anzahl der Teilungen der Ordinate und die zugehörige Schrittweite geändert werden können. Ein weiteres Menüitem mit der Bezeichnung „Ansicht“ bietet zwei untergeordnete Menüpunkte an, durch die darüber bestimmt werden kann, ob das Koordinatensystem waagrechte und senkrechte gestrichelte Gitternetzlinien enthalten soll. Das dritte Menüitem trägt die Aufschrift „Löschen“ und ermöglicht es, die gerade im Diagramm eingetragenen Extinktionswerte zu entfernen. Durch Anklicken des vierten Menüitems des PopupMenus mit der Aufschrift „Laden“ wird ein Open-Dialog geöffnet, durch den Dateien mit dem Namenssuffix \*.spc ins Diagramm eingelesen werden können. Der fünfte Menüpunkt trägt die Beschriftung „Drucken“ und macht es möglich, einen Ausdruck der Graphik durch den in die Computeranlage integrierten Tintenstrahl-Farbdrucker anzufertigen.

In vielen Extinktionsspektren liegt eine Überlagerung von Absorptionsbanden vor. Die Angabe von Absorptionsmaxima durch  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\varepsilon_{\text{max}}$  wird dadurch problematisch, da Verschiebungen und Erhöhungen auftreten. Zum Zwecke einer besseren Analyse eines Spektrums ist es deswegen von Nutzen, eine Separation in Teilbanden vorzunehmen. Sehr häufig lassen sich einzelne Absorptionsbanden besonders gut durch ein Gaußprofil [481] beschreiben. Für das Computerprogramm wurde deswegen eine Anpassung an diese Bandenform ausgewählt. Unter Anwendung des Gaußprofils wird eine einzelne Absorptionsbande, welche die Nummer  $k$  trage, durch folgende Formel für die Extinktion  $E_k(\lambda)$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  beschrieben:

<sup>48</sup>  $\Delta c_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{Hexan}} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$

$$E_k(\lambda) = E_{\max, k} \cdot \exp\left(-\frac{4 \cdot \ln 2}{\Delta\lambda_{1/2, k}^2} \cdot (\lambda - \lambda_{\max, k})^2\right) \quad \text{Gl. III.52}$$

Hierin sind  $E_{\max, k}$  die maximale Extinktion,  $\lambda_{\max, k}$  [nm] die Wellenlängenlage des Absorptionsmaximums und  $\Delta\lambda_{1/2, k}$  [nm] die Halbwertsbreite der Bande mit der Nummer  $k$ . Diese drei Größen gilt es für jede Absorptionsbande zu optimieren, so daß die Abweichungen von den gemessenen Extinktionswerten möglichst klein werden. Insgesamt können durch das Computerprogramm bis zu sechs einzelne Banden berücksichtigt werden. Es ist außerdem ermöglicht, eine Schieflage der Grundlinie mit in die Berechnungen des Anpassungsverfahrens einzubeziehen. Bei Ausschöpfung aller Möglichkeiten werden die Extinktionswerte eines Spektrums somit nach vorgenommener Parameteroptimierung durch folgenden Formelzusammenhang beschrieben:

$$E(\lambda) = \sum_{k=1}^6 E_{\max, k} \cdot \exp\left(-\frac{4 \cdot \ln 2}{\Delta\lambda_{1/2, k}^2} \cdot (\lambda - \lambda_{\max, k})^2\right) + a \cdot \lambda + b \quad \text{Gl. III.53}$$

Hierin sind  $a$  [1/nm] die Steigung und  $b$  der Achsenabschnitt der Basislinie. Durch eine Kurvendiskussion (z. B. mit Hilfe des Programmes Maple V) können nach Bestimmung der Bestparameter Absorptionsmaxima und Wendepunkte der Gesamtkurve bestimmt werden.

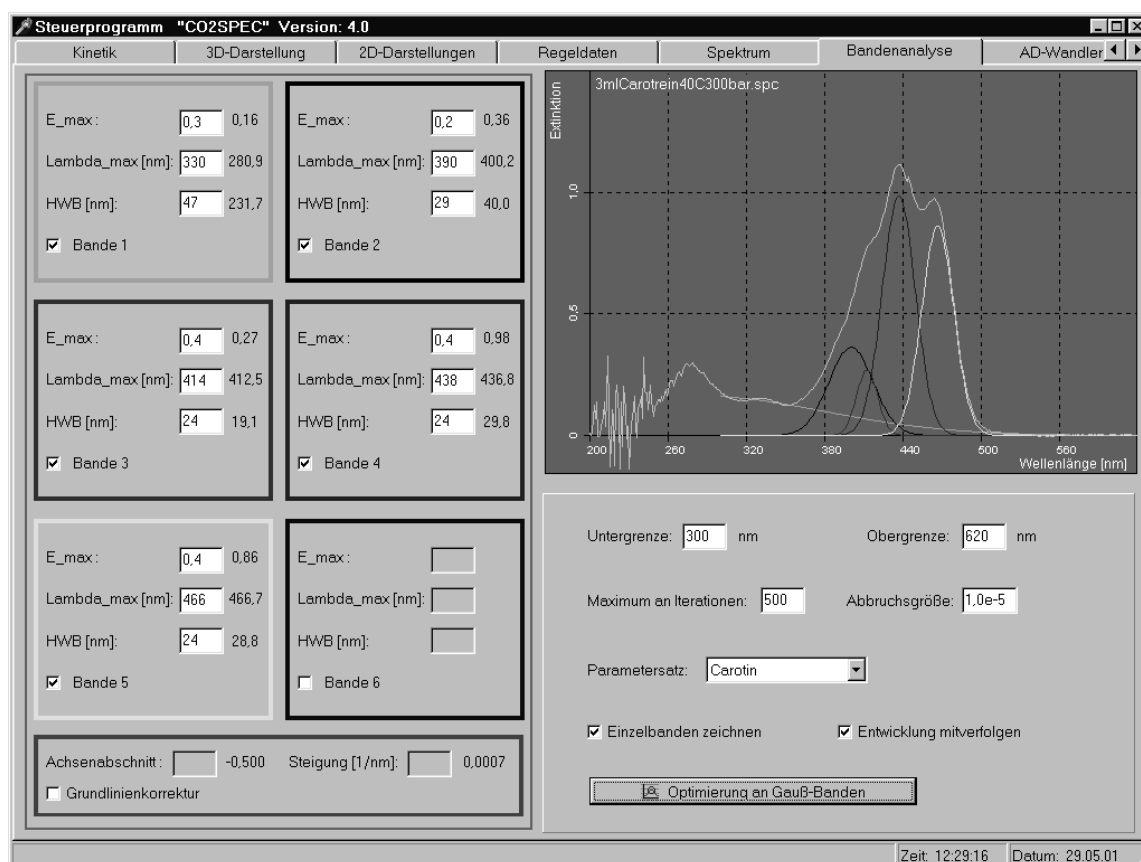


Abbildung III.68: Registerseite „Bandenanalyse“ mit einer Untersuchung des in Abb. III.65 gezeigten Spektrums.

Linkerhand auf der Registerseite „Bandenanalyse“ befindet sich eine Tafel, welche in aquamariner und fuchsinroter Farbe umrahmt ist und welche sieben untergeordnete Bedienfelder enthält. Jedes davon ist wieder mit einem Rahmen in bestimmter und sich nicht wiederholender Farbgebung (hellgrün, schwarz, purpurrot, kastanienbraun, gelb, blau, rot) versehen. Die oberen sechs Bedienfelder beziehen sich jeweils auf eine einzelne anzupassende Bande mit Gaußprofil. Sie enthalten alle drei Eingabefelder und eine CheckBox mit Beschriftungen. Für jede Bande, die im Kurvenanpassungsverfahren berücksichtigt werden soll, ist eines der Kontrollkästchen in den untergeordneten Bedienfeldern mit einem Haken zu versehen. Die entsprechenden Eingabefelder werden dann beschreibbar gemacht. Das unterste der Bedienfelder bezieht sich auf die Basislinie des Extinktionsspektrums. Es beinhaltet zwei Eingabefelder und eine CheckBox mit Beschriftung. Soll eine veränderliche Grundlinie in das Kurvenanpassungsverfahren miteinbezogen werden, so ist das entsprechende Kontrollkästchen anzuhaken. In die betreffenden Eingabefelder können dann Eintragungen vorgenommen werden. Die unterschiedlichen Farben der Rahmen um die Tafel und die untergeordneten Bedienfelder haben den Sinn, daß die im Diagramm wiedergegebenen farbigen Kurven eindeutig zugeordnet werden können. Gemessene Extinktionswerte werden dort aquamarin eingezeichnet. In fuchsinroter Farbe erfolgt die Eintragung der ermittelten angepaßten Kurve. Die veränderliche Basislinie wird rot dargestellt. Für die einzelnen Banden mit Gaußprofil werden die restlichen Farben verwandt.

Unterhalb des Diagramms zur Darstellung von Kurven für Extinktionsdaten befindet sich noch ein weiteres Bedienfeld. Es enthält vier Eingabefelder, eine ComboBox und zwei Kontrollkästchen mit Beschriftungen, des weiteren einen BitButton. Anhand der beiden oberen Editierfelder kann darüber bestimmt werden, welcher Ausschnitt des Spektrums für die Kurvenanpassung berücksichtigt werden soll. Es können hierbei eine Unter- und eine Obergrenze für das im Interesse stehende Wellenlängenintervall festgelegt werden. Durch die beiden unteren Eingabefelder ist es möglich, die Abbruchbedingungen für das Kurvenanpassungsverfahren vorzugeben. Einerseits kann bestimmt werden, wie viele Iterationsschritte maximal ausgeführt werden sollen. Andererseits ist es ermöglicht festzulegen, ab welcher Anpassungsgüte abgebrochen wird. Das Kriterium ist hierbei die relative Abweichung der Summe der Fehlerquadrate des vorherigen Iterationsschritts im Vergleich zum aktuellen (siehe Gl. III.92). Der Abbruch des Kurvenanpassungsverfahrens erfolgt dann, wenn eine der beiden Bedingungen erfüllt ist. Vor dem Starten der Parameteroptimierung durch Anklicken des BitButtons müssen anhand der Elemente der Tafel links auf der Registerseite „Bandenanalyse“ die erforderlichen Voreinstellungen getroffen sein. Zum einen sind Festlegungen darüber notwendig, wie viele Banden berücksichtigt werden sollen und ob eine variable Basislinie mit einzubeziehen ist. Zum anderen müssen geschätzte Startparameter für alle  $E_{\max, k}$ ,  $\lambda_{\max, k}$  und  $\Delta\lambda_{1/2, k}$  ( $E_{\max}$ ,  $\lambda_{\max}$  und  $\text{HWB}$  in Abb. III.68) zu den Banden der Nummern  $k$  in die betreffenden Eingabefelder eingetragen sein. Auch sind für die veränderliche Grundlinie eine Steigung  $a$  und ein Achsenabschnitt  $b$  abzuschätzen und vorzugeben. Damit das Anpassungsverfahren erfolgreich angewendet werden kann, dürfen die Schätzparameter nicht zu stark von den Bestwerten abweichen. Der Erhalt ausreichend guter Startwerte wird durch eine Funktion des Computerprogrammes zum Diagramm für die Darstellung von Extinktionsdaten erleichtert. Wird der Mauszeiger, welcher die Form eines Pfeils hat, über das Koordinatensystem bewegt, so wird die aktuelle Position seiner Spitze in der StatusBar am unteren Rand der Benutzeroberfläche angezeigt. Häufig kommt es beim Analysieren von Extinktionsdaten vor, daß Absorptionsspektren bezüglich immer wieder der gleichen chemischen Stoffe untersucht werden. Es ist dann eine angenehme Arbeitserleichterung, wenn gespeicherte Voreinstellungen und Startparameter, die sich bereits bewährt haben, auf einmal aufgerufen werden können. Durch die auf dem Bedienfeld unter dem Diagramm vorhandene ComboBox ist eine solche Möglichkeit gegeben. Hier können aus einer Liste geeignete Para-

mersätze für chemische Stoffe ( $\beta$ -Carotin, Iod, Triiodid/Iod) ausgesucht werden, die im Zuge erster absorptionsspektrophotometrischer Experimente bereits verwendet wurden. Eine nützliche Programmerweiterung wäre noch eine Funktion, die es gestattet, daß auf Betätigung eines Knopfes neue Sätze von Startparametern in diese Liste dauerhaft übernommen werden können. Durch die beiden Kontrollkästchen im Bedienfeld unter dem Diagramm ist es ermöglicht, weitere Einstellungen bezüglich der Art und Weise der Ausführung der Kurvenanpassung vorzunehmen. Wird die linke CheckBox mit einem Haken versehen, so werden nach Beendigung des Verfahrens auch die einzelnen Banden und die Basislinie ins Diagramm eingezeichnet, sofern sie Berücksichtigung fanden. Anderenfalls werden nur die gemessenen Extinktionswerte und die angepaßte Kurve wiedergegeben. Ein Mitverfolgen der Entwicklung der Kurvenanpassung während des Verfahrensablaufs ist durch Anhaken des rechten Kontrollkästchens ermöglicht. Nach jeder fünften durchgeführten Iteration wird dann die mit den gerade aktuellen Parametern errechnete Kurve ins Diagramm eingezeichnet. Zum Zwecke einer besseren Unterscheidung wird dies mit einer gleitenden Farbveränderung vorgenommen.

Durch Anklicken des BitButtons mit der Aufschrift „Optimierung an Gauß-Banden“ wird das Verfahren der Kurvenanpassung gestartet. In den folgenden Ausführungen zu den mathematischen Grundlagen wird davon ausgegangen, daß der gesamte zur Verfügung stehende Wellenlängenbereich von 200 nm bis 620 nm Berücksichtigung findet. Außerdem sollen alle 20 Parameter angewendet werden. Damit wird eine Anpassung an die Höchstzahl von sechs einzelnen Banden vorgenommen, und es wird eine veränderliche Basislinie miteinbezogen. In das Diagramm sei ein Absorptionsspektrum eingeladen, welches sich für diese Vorgaben eignet.

Zur Anpassung einer Ausgleichskurve an gemessene Extinktionsdaten wird ein multivariates nichtlineares Regressionsverfahren angewandt [506].

Zunächst ist es erforderlich, einige Definitionen zu geben. Die einzelnen bei den Wellenlängen  $\lambda$  zwischen 200 nm und 620 nm tatsächlich gemessenen Extinktionswerte seien als  $E_{y,\lambda}$  bezeichnet. Durch einen Spaltenvektor  $E_y$  mit 421 Elementen können sie zusammengefaßt werden:

$$\overset{V}{E}_y = \begin{pmatrix} E_{y, 200 \text{ nm}} \\ E_{y, 201 \text{ nm}} \\ \dots \\ \dots \\ E_{y, 620 \text{ nm}} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. III.54}$$

Jeder einzelne Extinktionswert  $E_{y,\lambda}$  ist mit einem Meßfehler  $f_\lambda$  versehen. Durch einen Spaltenvektor läßt sich schreiben:

$$\overset{V}{f} = \begin{pmatrix} f_{200 \text{ nm}} \\ f_{201 \text{ nm}} \\ \dots \\ \dots \\ f_{620 \text{ nm}} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. III.55}$$

Die um die Meßfehler reduzierten Extinktionswerte für die Wellenlängen  $\lambda$  zwischen 200 nm und 620 nm seien als  $E_{\eta,\lambda}$  bezeichnet. Sie errechnen sich einzeln zu:

$$E_{\eta, \lambda} = E_{y, \lambda} - f_{\lambda} \quad \text{Gl. III.56}$$

Als Spaltenvektor kann geschrieben werden:

$$\mathbf{E}_{\eta} = \begin{pmatrix} E_{\eta, 200 \text{ nm}} \\ E_{\eta, 201 \text{ nm}} \\ \dots \\ \dots \\ E_{\eta, 620 \text{ nm}} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. III.57}$$

An die gemessenen Extinktionswerte  $E_{y, \lambda}$  wird durch das Computerprogramm eine Funktion  $E_{\lambda}(\mathbf{p})$  angepaßt, die in Abhängigkeit von 20 verschiedenen Parametern  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_{20}$  steht. Es werden sechs einzelne Banden mit der Nummer  $k$  und eine veränderliche Basislinie berücksichtigt. Gleichung III.53 läßt sich diesbezüglich umformulieren zu:

$$E_{\lambda}(p_1, p_2, p_3, \dots, p_{20}) = \sum_{k=1}^6 p_{3(k-1)+1} \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - p_{3(k-1)+2})^2}{p_{3(k-1)+3}}\right) + p_{19} \cdot \lambda + p_{20} \quad \text{Gl. III.58}$$

Hierin sind

$$p_i = E_{\max, 1+(i-1)/3} \quad (\text{mit } i = 1, 4, 7, \dots, 16) \quad \text{Gl. III.59}$$

$$p_i = \lambda_{\max, 1+(i-2)/3} \quad (\text{mit } i = 2, 5, 8, \dots, 17) \quad \text{Gl. III.60}$$

$$p_i = \frac{\Delta \lambda_{1/2, i/3}^2}{4 \cdot \ln 2} \quad (\text{mit } i = 3, 6, 9, \dots, 18) \quad \text{Gl. III.61}$$

$$p_{19} = a \quad \text{Gl. III.62}$$

und

$$p_{20} = b \quad \text{Gl. III.63}$$

Die Parameter  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_{20}$  können als Spaltenvektor geschrieben werden zu:

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ \dots \\ \dots \\ p_{20} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. III.64}$$

Für alle ganzzahligen Wellenlängen im Bereich von 200 nm bis 620 nm kann folgende nicht-lineare Parameterfunktion  $F_{\lambda}(\mathbf{p}, \mathbf{E}_{\eta})$  formuliert werden:

$$F_{\lambda}(\mathbf{p}, \mathbf{E}_{\eta}) = E_{\eta, \lambda} - E_{\lambda}(p_1, p_2, p_3, \dots, p_{20}) = 0 \quad \text{Gl. III.65}$$

Es wird hierin postuliert, daß alle um die Meßfehler bereinigten Extinktionswerte  $E_{\eta, \lambda}$  durch den mit Gleichung III.58 gegebenen Formelzusammenhang für  $E_{\lambda}(p_1, p_2, p_3, \dots, p_{20})$  mit angepaßten Parametern ohne verbleibende Residuen beschrieben werden können. In Vektorschreibweise läßt sich formulieren:

$$\overset{V}{F}(\overset{V}{p}, \overset{V}{E}_{\eta}) = \overset{V}{0} \quad \text{Gl. III.66}$$

Eine Einführung von Linearität gelingt dadurch, daß alle  $F_{\lambda}(\overset{V}{p}, \overset{V}{E}_{\eta})$  einer Reihenentwicklung nach Taylor [505] mit Abbruch nach dem ersten Glied unterzogen werden:

$$F_{\lambda}(\overset{V}{p}, \overset{V}{E}_{\eta}) = F_{\lambda}(\overset{V}{p}_s, \overset{V}{E}_{\eta}) + \sum_{i=1}^{20} \left( \frac{\partial F_{\lambda}}{\partial p_i} \right)_{\overset{V}{p}_s} \cdot (p_i - p_{is}) \quad \text{Gl. III.67}$$

Die Reihenentwicklung erfolgt um den Parametersatz  $\overset{V}{p}_s$  herum, welcher sich zu Anfang aus Schätzwerten zusammensetzt. Das Computerprogramm bezieht diese Werte aus den Eintragungen, die in den Eingabefeldern des großen Bedienfeldes, das sich linkerhand auf der Registerseite „Bandenanalyse“ befindet, vorgenommen wurden. Bei den weiteren Verfahrenszyklen werden die zuvor ermittelten verbesserten Parameter verwendet. Als Spaltenvektor kann geschrieben werden:

$$\overset{V}{p}_s = \begin{pmatrix} p_{1s} \\ p_{2s} \\ \dots \\ \dots \\ p_{20s} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. III.68}$$

Gemäß der Natur der um die Meßfehler  $f_{\lambda}$  bereinigten Meßwerte  $E_{\eta, \lambda}$  (siehe Gl. III.56) läßt sich aussagen:

$$F_{\lambda}(\overset{V}{p}_s, \overset{V}{E}_{\eta}) = F_{\lambda}(\overset{V}{p}_s, \overset{V}{E}_y) - f_{\lambda} \quad \text{Gl. III.69}$$

Für die Werte  $F_{\lambda}(\overset{V}{p}_s, \overset{V}{E}_y)$  wird die Bezeichnung  $c_{\lambda}$  eingeführt:

$$c_{\lambda} = F_{\lambda}(\overset{V}{p}_s, \overset{V}{E}_y) \quad \text{Gl. III.70}$$

Mit den Gleichungen III.69 und III.70 ergibt sich:

$$F_{\lambda}(\overset{V}{p}_s, \overset{V}{E}_{\eta}) = c_{\lambda} - f_{\lambda} \quad \text{Gl. III.71}$$

Des weiteren gilt bezüglich aller Wellenlängen  $\lambda$  im Bereich von 200 nm bis 620 nm:

$$c_{\lambda} = E_{y, \lambda} - E_{\lambda}(\overset{V}{p}_s) \quad \text{Gl. III.72}$$

Durch einen Spaltenvektor läßt sich zusammenfassen:

$$\underset{c}{V} = \begin{pmatrix} c_{200 \text{ nm}} \\ c_{201 \text{ nm}} \\ \dots \\ \dots \\ c_{620 \text{ nm}} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. III.73}$$

Es sei nun eine Matrix  $\mathbf{A}$  mit 20 Spalten und 421 Zeilen mit Elementen  $a_{\lambda, p_i}$  definiert. Sie beinhaltet die Werte, die sich ergeben, wenn bezüglich aller Wellenlängen  $\lambda$  von 200 nm bis 620 nm die Parameter  $p_{1S}, p_{2S}, p_{3S}, \dots, p_{20S}$  in die partiellen Ableitungen der Funktion  $F_\lambda(\underset{p}{V}, \underset{E}{V})$  nach den Parametern  $p_1, p_2, p_3, \dots, p_{20}$  eingesetzt werden:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{200 \text{ nm}, p_1} & a_{200 \text{ nm}, p_2} & \dots & a_{200 \text{ nm}, p_{20}} \\ a_{201 \text{ nm}, p_1} & a_{201 \text{ nm}, p_2} & \dots & a_{201 \text{ nm}, p_{20}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{620 \text{ nm}, p_1} & a_{620 \text{ nm}, p_2} & \dots & a_{620 \text{ nm}, p_{20}} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. III.74}$$

Für jedes Einzelelement  $a_{\lambda, p_i}$  gilt:

$$a_{\lambda, p_i} = \left( \frac{\partial F_\lambda}{\partial p_i} \right)_{\underset{p_S}{V}} \quad \text{Gl. III.75}$$

Hieraus ergibt sich mit Gleichung III.65:

$$a_{\lambda, p_i} = - \left( \frac{\partial E_\lambda}{\partial p_i} \right)_{\underset{p_S}{V}} \quad \text{Gl. III.76}$$

Im Speziellen gilt

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial p_i} = \exp \left( - \frac{(\lambda - p_{i+1})^2}{p_{i+2}} \right) \quad (\text{für } i = 1, 4, 7, \dots, 16) \quad \text{Gl. III.77}$$

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial p_i} = \frac{2 \cdot p_{i-1} \cdot (\lambda - p_i)}{p_{i+1}} \cdot \exp \left( - \frac{(\lambda - p_i)^2}{p_{i+1}} \right) \quad (\text{für } i = 2, 5, 8, \dots, 17) \quad \text{Gl. III.78}$$

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial p_i} = \frac{p_{i-2} \cdot (\lambda - p_{i-1})^2}{p_i^2} \cdot \exp \left( - \frac{(\lambda - p_{i-1})^2}{p_i} \right) \quad (\text{für } i = 3, 6, 9, \dots, 18) \quad \text{Gl. III.79}$$

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial p_{19}} = \lambda \quad \text{Gl. III.80}$$

und

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial p_{20}} = 1 \quad \text{Gl. III.81}$$

Schließlich sei noch der Vektor  $\underset{\xi}{V}$  eingeführt. Er setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$\overset{V}{\xi} = \overset{V}{p} - \overset{V}{p}_s = \begin{pmatrix} p_1 - p_{1s} \\ p_2 - p_{2s} \\ \dots \\ \dots \\ p_{20} - p_{20s} \end{pmatrix} \quad \text{Gl. III.82}$$

Mit den Gleichungen III.67, III.71, III.74, III.75 und III.82 kann über den Bereich aller ganzzahligen Wellenlängen von 200 nm bis 620 nm formuliert werden:

$$\overset{V}{F}(\overset{V}{p}, \overset{V}{E}_\eta) = \overset{V}{c} - \overset{V}{f} + \mathbf{A} \overset{V}{\xi} \quad \text{Gl. III.83}$$

Mit Anwendung des Postulats der Gleichung III.66 läßt sich schreiben:

$$\overset{V}{f} = \overset{V}{c} + \mathbf{A} \overset{V}{\xi} \quad \text{Gl. III.84}$$

Zur Parameterverbesserung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ist das Skalarprodukt des folgenden Ausdrucks auf das Minimum zu bringen.

$$\mathbf{M} = \overset{V}{f}^T \cdot \overset{V}{f} \quad \text{Gl. III.85}$$

Erfüllt ist diese Forderung dann, wenn die partiellen Ableitungen nach allen  $p_i$  gleichzeitig verschwinden. Dies bedeutet, daß gegeben sein muß:

$$\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial p_i} = 0 \quad (\text{gemeinsam für alle } i = 1, 2, \dots, 20) \quad \text{Gl. III.86}$$

Mit dem Geforderten läßt sich folgender Ausdruck für  $\overset{V}{\xi}$  herleiten:

$$\overset{V}{\xi} = -(\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \cdot \overset{V}{c} \quad \text{Gl. III.87}$$

Ein verbesserter Parametersatz  $\overset{V}{p}$  läßt sich damit errechnen durch:

$$\overset{V}{p} = \overset{V}{p}_s + \overset{V}{\xi} \quad \text{Gl. III.88}$$

Um ein Überspringen zu unterdrücken, was vor allem bei den ersten Verfahrenszyklen notwendig ist, werden die verbesserten Parameter jedoch durch das Computerprogramm nach folgender Formel, die einen Faktor  $\gamma$  zur Dämpfung enthält, berechnet:

$$\overset{V}{p} = \overset{V}{p}_s + \gamma \cdot \overset{V}{\xi} \quad \text{Gl. III.89}$$

Während der ersten 500 Iterationen errechnet sich der Dämpfungsfaktor  $\gamma$  in Abhängigkeit von der Nummer  $z$  des Verfahrenszyklus zu:

$$\gamma = \frac{z}{500} \quad \text{Gl. III.90}$$



Bei allen weiteren Iterationen wird  $\gamma$  der Wert Eins zugewiesen. Die notwendige Bildung der inversen Matrix zu  $A^T \cdot A$  wird im Computerprogramm mit Hilfe eingebundener, gekaufter Programmbausteine<sup>49</sup> vorgenommen.

Während eines jeden Verfahrenszyklus mit der Nummer  $z$  wird außerdem eine Fehlerfunktion  $\chi_z^2$  als Maß für die Güte der Kurvenanpassung errechnet [507]:

$$\chi_z^2 = \sum_{\lambda=200 \text{ nm}}^{620 \text{ nm}} \left( (E_{y,\lambda} - E_{\lambda}(\overset{V}{p}))^2 \right)_z \quad \text{Gl. III.91}$$

Anschließend wird die relative Abweichung  $d$  zum Wert der Fehlerfunktion im vorhergehenden Iterationsschritt bestimmt:

$$d = \frac{|\chi_z^2 - \chi_{z-1}^2|}{\chi_z^2} \quad \text{Gl. III.92}$$

Beim Durchlaufen des ersten Verfahrenszyklus ist  $\chi_{z-1}^2$  ein sehr hoher Wert zugewiesen. Wird bei irgendeiner Iteration festgestellt, daß  $d$  kleiner ist als der Wert, welcher als Abbruchgröße vorgegeben wurde, dann wird das Anpassungsverfahren beendet. Anderenfalls wird ein neuer Zyklus eingeleitet, wenn nicht die festgesetzte Maximalzahl an Iterationen erreicht ist. Sowohl die Abbruchgröße als auch die höchste Anzahl auszuführender Verfahrensdurchläufe sind durch die Eintragungen in den beiden unteren Edit-Komponenten im Bedienfeld unterhalb des Diagramms bestimmt.

Nach Beendigung der Kurvenanpassungsprozedur werden die ermittelten Bestwerte für alle  $E_{\max, k}$ ,  $\lambda_{\max, k}$  und  $\Delta\lambda_{1/2, k}$  zu den Banden mit der Nummer  $k$  rechts neben den Eingabefeldern, in welche die Schätzwerte eintragen wurden, auf der Benutzeroberfläche ausgegeben. Selbiges geschieht mit der Steigung  $a$  und dem Achsenabschnitt  $b$  bezüglich der Basislinie. Es gilt hierbei

$$E_{\max, k} = p_{3(k-1)+1} \quad (\text{mit } k = 1, 2, \dots, 6) \quad \text{Gl. III.93}$$

$$\lambda_{\max, k} = p_{3(k-1)+2} \quad (\text{mit } k = 1, 2, \dots, 6) \quad \text{Gl. III.94}$$

$$\Delta\lambda_{1/2, k} = \sqrt{4 \cdot \ln 2 \cdot p_{3k}} \quad (\text{mit } k = 1, 2, \dots, 6) \quad \text{Gl. III.95}$$

$$a = p_{19} \quad \text{Gl. III.96}$$

und

$$b = p_{20} \quad \text{Gl. III.97}$$

Die ermittelte Bestkurve wird außerdem in das Koordinatensystem eingezeichnet. Wenn dies durch Anhaken des entsprechenden Kontrollkästchens im Bedienfeld unter dem Diagramm so festgelegt wurde, dann werden auch die einzelnen Banden und die Grundlinie dargestellt. Sollte während der Durchführung des Anpassungsverfahrens der Entwicklungsverlauf mitverfolgt worden sein, so werden die hierbei eingetragenen Kurven aus der Graphik entfernt.

<sup>49</sup> Units Matrix.pas, Matrix.inc und Float.inc aus *Turbo Pascal Numerical Methods Toolbox*, Copyright 1986/87 by Borland International, Inc.

In den Fällen, in denen das Verfahren zur Kurvenanpassung nicht im gesamten Wellenlängenbereich und nicht mit allen Parametern ausgeführt wird, wird durch das Computerprogramm an den entsprechenden Stellen in der Matrix  $A$  und in den benützten Vektoren mit neutralen Elementen gearbeitet, welche keinen Einfluß auf das Ergebnis des Rechenverfahrens haben.

#### III.3.8.1.5 Optimierung des Photodiodensignals

Zum Zwecke des Intensitätsvergleichs wird aus dem Hauptstrahlengang des optischen Aufbaus Licht abgezweigt und auf die nicht abgedeckte photosensitive Fläche der Zweifach-Photodiode des Referenzlichtdetektors fokussiert (siehe Punkt III.3.6.3). Um Intensitätsschwankungen der Lichtquelle in optimaler Weise erfassen zu können, ist es notwendig, daß das vom Referenzlichtdetektor abgegebene Signal sich innerhalb des linearen Bereichs der Spannungskurve befindet (siehe Punkt III.3.6.3.2). Am besten ist es, wenn das erzeugte Signal genau in der Mitte des Linearitätsbereiches liegt, weil Lichtintensitätsveränderungen zu höheren und tieferen Werten hin auftreten können. Mit den verwendeten Filtern ist die Voraussetzung für die Erfüllung dieses Falles gegeben. Zusätzlich muß das Referenzlicht immer genau auf die nicht abgedeckte photosensitive Fläche der Zweifach-Photodiode treffen. Die Elemente und Funktionen der Registerseite „AD-Wandler“ (siehe Abb. III.69) dienen dazu, daß die Einfallswerte dieses Lichtes entsprechend optimiert werden kann. Hierbei sind die Aufstellungen der verschiedenen Geräte des Lichtintensitätsreferenzsystems den Erfordernissen nach zu korrigieren, und es müssen geeignete Justierungen vorgenommen werden. Ansonsten kann dieser Teil des Computerprogramms zur Funktionsüberprüfung des Referenzlichtdetektors nützlich sein.

Der größte Teil der Registerseite „AD-Wandler“ wird von einem Diagramm eingenommen. Darüber befinden sich zwei Schriftzüge, ein beschriftetes Eingabefeld und ein Bit-Button. Auf Veranlassung eines eigenständigen Timers werden vom AD-Wandler Spannungswerte eingeholt, sofern sich dieser im aktivierten Zustand befindet. Durch eine entsprechende Eintragung im Eingabefeld kann festgelegt werden, mit welchem Zeitschritt dies erfolgen soll. Die Aktivität des Timers kann durch den BitButton kontrolliert werden. Liegt der passive Zustand vor, so trägt der Knopf das Bild einer erloschenen Leuchtdiode und die Aufschrift „Start“. Durch Anklicken des BitButton in dieser Situation wird der Timer aktiviert. Der Knopf erhält dann das Bild einer brennenden Leuchtdiode und die Aufschrift „Stop“. Im folgenden werden die vom AD-Wandler eingeholten Spannungsdaten gegen die Nummer des Timerereignisses im Diagramm eingezeichnet. Oberhalb des Koordinatensystems wird diese außerdem mit ihrem zugehörigen Signalwert angezeigt. Beim Vornehmen von Verrückungen und Justierungen an den optischen Geräten können die resultierenden Veränderungen des Spannungssignals anhand der Graphik und der Wertanzeige beobachtet werden. Optimale Einstellungen sind dann erreicht, wenn maximale Spannungen mit geringen Schwankungen aufgenommen werden. Bei den verwendeten Filtern liegen sie ungefähr bei 2700 mV. Durch erneutes Anklicken des BitButton wird der Timer in den passiven Zustand versetzt, und der Knopf erhält wieder die Aufschrift „Start“ und das Bild einer erloschenen Leuchtdiode. Selbiges geschieht, wenn im Verlauf des Datenaufzeichnens die rechte Diagrammbegrenzung erreicht wird.

Klickt man mit der rechten Maustaste auf das Koordinatensystem, so erscheint ein kleines PopupMenu mit drei Menüpunkten. Der erste trägt die Aufschrift „Speichern“ und ist nur dann auswählbar, wenn der Timer gerade nicht aktiv ist. Wird dieses Menüitem angeklickt, so erscheint ein Speicherdialog, welcher es ermöglicht, die aufgenommenen Spannungswerte abzuspeichern. Beschränkungen bezüglich der Auswahl der Dateinamenserweiterung bestehen hier nicht. Der zweite Menüpunkt mit der Bezeichnung „Drucken“ ist auch nur

bei abgestelltem Timer aktiv. Er gestattet es, auf dem an den Computer angeschlossenen Tintenstrahl-Farbdrucker einen Ausdruck des Diagramms mit der Spannungskurve anfertigen zu lassen. Wird der dritte Menüpunkt, welcher die Aufschrift „Neustart“ trägt angeklickt, so werden die aktuellen Eintragungen aus dem Koordinatensystem entfernt, und das Zeichnen wird von vorne neu begonnen.

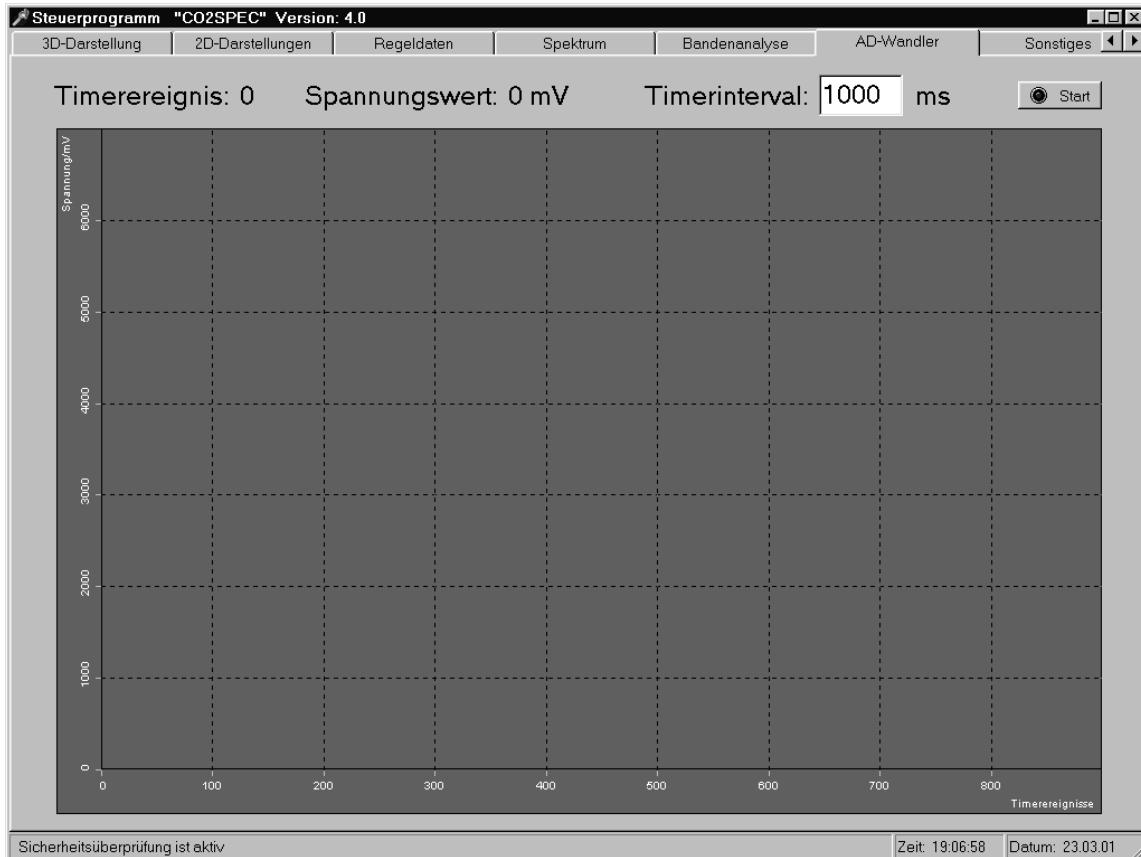


Abbildung III.69: Registerseite „AD-Wandler“.

#### III.3.8.1.6 Sonstige Funktionen

Die letzte Registerseite (siehe Abb. III.70) des Computerprogramms trägt den Titel „Sonstiges“. Sie bietet zusätzliche nützliche Funktionen an und erlaubt es, bestimmte Einstellungen zu verändern. Neben zwei Gruppenfeldern sind vier Knöpfe darauf vorhanden.

Die obere GroupBox enthält zwei Eingabefelder, einen BitButton und einige Schriftzüge. Ihre Funktionselemente gestatten es, die Dichte von Kohlendioxid bezüglich bestimmter Druck- und Temperaturbedingungen zu berechnen, was aus den verschiedensten Gründen häufig von Interesse ist. Zum Beispiel kann die Kenntnis dieser physikalischen Größe es ermöglichen, die Löslichkeit von Stoffen [517] und den Brechungsindex [488] (siehe auch Punkt III.3.6.2.4) abzuschätzen. Zunächst sind in den beiden Eingabefeldern der Druck in atm und die Temperatur in °C vorzugeben. Nach Anklicken des BitButtons wird dann die zugehörige Dichte von Kohlendioxid ermittelt und durch einen Schriftzug rechts neben dem Knopf ausgegeben. Eine sinnvolle Programmerweiterung wäre es, daß anhand zweier ComboBox-Komponenten auch andere Einheiten (z. B.: bar, MPa, psi, psia; K) bereitgestellt werden, in welchen die Eintragungen in den Eingabefeldern vorgenommen werden können. Zu Druck- und Temperaturbedingungen, die zum Beispiel in Literaturstellen genannt sind, könnten dann die zugehörigen Dichten ohne vorhergehende Werteumwandlungen ermittelt werden.

Die Zustandsgleichungen von Van der Waals [486], Berthelot [508], Clausius [509], Wohl [510] und Beattie und Bridgeman [511] sind typischerweise vornehmlich im Gasphasengebiet gut anwendbar. Im flüssigen und überkritischen Bereich versagen sie entweder völlig oder liefern vor allem bei hohen Drücken keine ausreichend guten Ergebnisse. Bei großen Dichten führen die Zustandsgleichungen von Dieterici [512] und Himpman [513] zu vergleichsweise besseren Resultaten. Allerdings werden auch hier keine hohen Genauigkeitsansprüche erfüllt. Für die Berechnung der Dichte von Kohlendioxid im flüssigen und im überkritischen Gebiet mußte deswegen eine andere Grundlage ausgesucht werden. Gefunden wurde die Methode von Pitzer und seiner Arbeitsgruppe [484, 485], die zu sehr guten Ergebnissen führt. Anwendbar ist sie bei Drücken, die zwischen dem 0,2 und dem 9,0fachen des kritischen Drucks  $p_c$  und zwischen dem 0,8 und 4,0fachen der kritischen Temperatur  $T_c$  liegen. Im Falle der Verbindung Kohlendioxid ( $p_c = 72,84 \text{ atm}$ ;  $T_c = 31,1^\circ \text{C}$  [56]) entspricht dies einem Druckbereich von 14,568 atm bis 655,56 atm und einem Temperaturintervall von  $-29,75^\circ \text{C}$  bis  $943,85^\circ \text{C}$ . Durch Langenfeld et al. [514] wurde die gute Tauglichkeit dieser Methode zur Dichtebestimmung durch experimentelle Ergebnisse bestätigt.

Auf die theoretischen Grundlagen sei im Folgenden kurz eingegangen [18, 515]: Bei sehr niedrigen Dichten kann der Zustand eines jeden Gases gut durch das ideale Gasgesetz beschrieben werden, da kaum Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen vorliegen.

$$\frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = 1 \quad \text{Gl. III.98}$$

In Gleichung III.98 sind  $p$  der Druck,  $T$  die Temperatur,  $R$  die Gaskonstante und  $V_m$  das Molvolumen. Gase mit realem Verhalten weisen bei höheren Dichten deutliche Abweichungen von diesem Gesetz auf, weil die Wechselwirkungen zwischen den Einzelmolekülen hier ausgeprägter sind. Dem kann durch Einführung eines Kompressibilitätsfaktors  $z$ , welcher abhängig von der Temperatur, dem Druck und von Stoffeigenschaften ist, Rechnung getragen werden.

$$\frac{p \cdot V_m}{R \cdot T} = z(T_r, p_r, \omega) \quad \text{Gl. III.99}$$

In Gleichung III.99 sind  $T_r$  die reduzierte Temperatur und  $p_r$  der reduzierte Druck. Sie ergeben sich mit den kritischen Stoffdaten  $T_c$  bzw.  $p_c$  zu

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad \text{Gl. III.100}$$

und

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{Gl. III.101}$$

Bei der Größe  $\omega$  handelt es sich um den sogenannten azentrischen Faktor, welcher von Pitzer et al. [485] eingeführt wurde. Durch ihn gelingt es, die Abweichung der Einzelmoleküle von der idealen Kugelform und daraus resultierende Effekte zu berücksichtigen. Er errechnet sich aus dem Dampfdruck einer Substanz bei einer reduzierten Temperatur  $T_r$  von 0,7 nach folgender Formel:

$$\omega = -\lg(p_r)_{T_r=0,7} - 1,000 \quad \text{Gl. III.102}$$

Unter Verwendung des azentrischen Faktors  $\omega$  kann der Kompressibilitätsfaktor  $z$  aufgespalten werden zu:

$$z(T_r, p_r, \omega) = z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega \cdot z^{(1)}(T_r, p_r) \quad \text{Gl. III.103}$$

Der erste Term in Gleichung III.103 steht für das Verhalten kugelförmiger Moleküle, während der zweite Abweichungen durch nicht-sphärische repräsentiert. Werte für  $z^{(0)}$  und  $z^{(1)}$  in Abhängigkeit von  $T_r$  und  $p_r$  sind durch die Veröffentlichung von Pitzer et al. [485] in tabellarischer Form gegeben. Der azentrische Faktor  $\omega$  hat bezüglich Kohlendioxid den Wert 0,225.

Beim Errechnen der Dichte zu den vorgegebenen Druck- und Temperaturbedingungen wird durch das Computerprogramm folgendermaßen vorgegangen: Als erstes werden durch lineare Interpolation die entsprechenden Werte für  $z^{(0)}$  und  $z^{(1)}$  aus den übernommenen Tabellendaten ermittelt. Daraufhin läßt sich nach Gleichung III.103 der Kompressibilitätsfaktor  $z$  bestimmen. Das Molvolumen  $V_m$  von Kohlendioxid ergibt sich anschließend nach Gleichung III.99. Die zugehörige Dichte  $\rho$  errechnet sich dann mit dem Molgewicht  $M$  zu:

$$\rho = \frac{M}{V_m} \quad \text{Gl. III.104}$$

Von der Firma Isco (Lincoln, Nebraska, USA; Deutsche Vertretung: Axel Semrau GmbH & Co. (Sprockhövel)) wurde speziell für Anwendungen im Bereich der Extraktion mit überkritischen Fluiden (SFE) das Computerprogramm SF-Solver<sup>TM</sup> <sup>50</sup> entwickelt. Unter anderem können damit Dichteberechnungen vorgenommen werden. Das Programm wendet hierbei die beschriebene Methode des Arbeitskreises um Pitzer [484, 485] an. Verschiedentlich wird die Software SF-Solver<sup>TM</sup> auch als Quelle für Daten zur Dichte von überkritischem Kohlendioxid in der Literatur [158, 219, 514, 516] erwähnt. Vergleiche zeigten, daß die durch das entwickelte Computerprogramm ausgegebenen Dichtewerte in allen gültigen Druck- und Temperaturbereichen bestens mit denen der Software SF-Solver<sup>TM</sup> übereinstimmen.

In einem Zuge mit der Berechnung der Dichte wird auch kalkuliert, wie viel Wasser sich unter den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen im Kohlendioxid löst. Interessant ist dies vor allem dann, wenn festgestellt werden soll, welcher Anteil des zur Erzeugung einer mizellären Lösung oder einer Mikroemulsion in den Druckbehälter eingesetzten Wassers durch Mizellen aufgenommen wird. Die Sättigungskonzentration  $c [g \cdot L^{-1}]$  eines Stoffes, welcher in einem komprimierten Gas gelöst wird, läßt sich nach Chrastil [517] nach folgender Formel berechnen:

$$c = \left( \rho / (g \cdot L^{-1}) \right)^k \cdot \exp \left( \frac{a}{T} + b \right) \cdot \frac{g}{L} \quad \text{Gl. III.105}$$

Hierin sind  $\rho [g \cdot L^{-1}]$  die Dichte des Lösungsmittels und  $T [K]$  die absolute Temperatur. Die Größen  $k$ ,  $a$  und  $b$  sind bezüglich einer bestimmten Kombination von einem Gas und einem gelösten Stoff Konstanten. Die gelöste Masse  $m [g]$  einer Substanz im Medium des unter Druck stehenden Autoklaven mit dem Kammervolumen  $V [L]$  errechnet sich dann zu:

$$m = \left( \rho / (g \cdot L^{-1}) \right)^k \cdot \exp \left( \frac{a}{T} + b \right) \cdot \frac{g}{L} \cdot V \quad \text{Gl. III.106}$$

Für Wasser, welches in Kohlendioxid gelöst wird, gilt [517]:

<sup>50</sup> SF-Solver<sup>TM</sup> – SFE Utility Programm Pressure/Density/Temperature Relationship for IBM-PC, Version 2.5.1. Isco Inc.; (1991)

$$k = 1,549 \quad \text{Gl. III.107}$$

$$a = -2826,4 \text{ K} \quad \text{Gl. III.108}$$

und

$$b = -0,807 \quad \text{Gl. III.109}$$

Nachdem durch das Computerprogramm berechnet wurde, wie viel Wasser in Kohlendioxid unter den vorgegebenen Druck- und Temperaturbedingungen im Volumen der Druckbehälterkammer (siehe Punkt III.3.1.1.1.1) gelöst werden kann, erfolgt eine Ausgabe des bestimmten Wertes im unteren Bereich des oberen Gruppenfeldes.

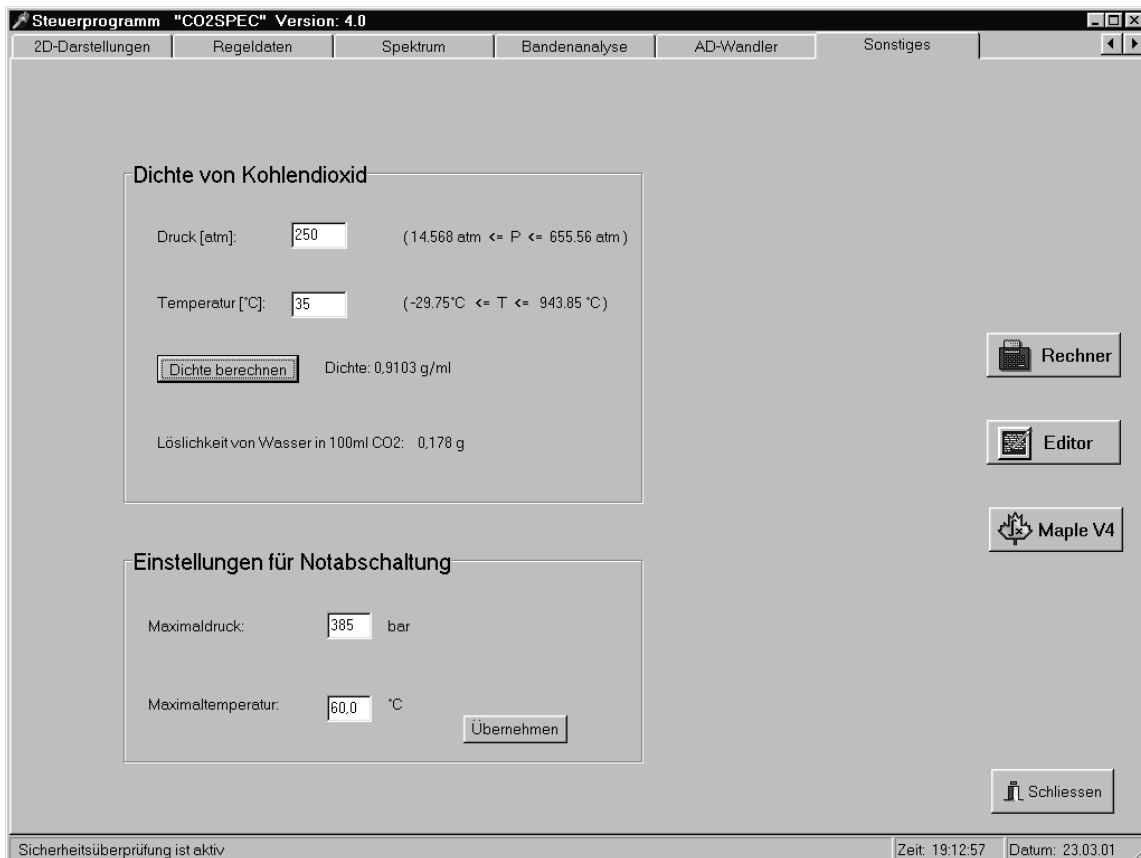


Abbildung III.70: Registerseite „Sonstiges“.

Die untere GroupBox der Registerseite „Sonstiges“ enthält zwei Eingabefelder mit Beschriftung und einen Button. Ihre Funktionselemente ermöglichen es, die voreingestellten Parameter Maximaldruck und Maximaltemperatur, welche die Auslöseschwelle für die Notabschaltung (siehe Punkt III.3.8.1.1.5) darstellen, den momentanen Erfordernissen, die sich aus dem aktuellen Apparatufbau ergeben, anzupassen. Man beachte hierzu auch die Ausführungen unter Punkt III.3.1.1.3. Im oberen Eingabefeld kann ein anderer Wert für den höchstens zu tolerierenden Druck eingetragen werden. Das untere Editierfeld ermöglicht eine Vorgabe für eine neue Maximaltemperatur. Die Farbe der Ziffern wechselt von Schwarz nach Rot, sobald eine Veränderung vorgenommen wird. Dies zeigt an, daß zwar eine neue Eintragung erfolgte, daß diese aber noch nicht vom Computerprogramm übernommen wurde. Wird auf den im Gruppenfeld enthaltenen Button geklickt, so werden die Werte in den Eingabefeldern auf ihre Gültigkeit hin überprüft. Es werden nur Maximaldrücke und Maximaltemperaturen akzeptiert, die kleiner oder gleich 500,0 bar bzw. 60,0 °C sind. Enthalten beide Eingabefelder erlaubte Werte, so werden die Vorgaben übernommen, und die Eintragungen werden wieder in

schwarzer Farbe dargestellt. Sollte jedoch einer der neuen Parameter zu hoch sein, so werden beide vom Computerprogramm nicht akzeptiert, und es wird ein Botschaftsfenster mit einem entsprechenden Hinweis angezeigt. Nach dem Quittieren dieser Meldung behalten die Eintragungen in den Eingabefeldern ihre rote Farbe.

Rechts auf der Registerseite „Sonstiges“ befindet sich in mittlerer Höhe eine Gruppe von drei SpeedButtons. Die Knöpfe ermöglichen es, verschiedene Programme, die oft gebraucht werden oder nützlich sind, auf unkomplizierte Weise aufzurufen. Wird der oberste der SpeedButtons angeklickt, so wird der Rechner<sup>51</sup>, welcher Bestandteil des Betriebssystems Windows ist, gestartet. Er kann für die verschiedensten Kalkulationen nützlich sein. Auf Anklicken des mittleren der SpeedButtons wird ein Editor<sup>52</sup> geöffnet, welcher ebenfalls zum Betriebssystem Windows gehört. Gute Dienste leistet er vor allem zum Zwecke des Einsehens abgespeicherter Daten (z. B.: \*.ref-, \*.msr-, \*.nrm-, \*.int-, \*.spc-, \*.k2D-Dateien). Der unterste der drei SpeedButtons ermöglicht den Aufruf des Programms Maple V Release 4 (Waterloo Maple Inc.; (1996)), mit dem die verschiedensten Auswertungen von Daten vorgenommen werden können.

Der BitButton, welcher rechts unten auf der Registerseite „Sonstiges“ plaziert ist, dient dazu, die entwickelte Software zur Bedienung der errichteten Apparatur zu beenden. Aus programmiertechnischen Gründen ist dieser Vorgang erst dann ermöglicht, wenn der Haupttimer des Computerprogrammes zuvor deaktiviert wurde.

### III.3.8.2 Ansteuerung der Geräte

Die Beschreibung des entwickelten Computerprogrammes sei dadurch abgerundet, daß in einer Zusammenfassung die Art und Weise der Kommunikation mit den Geräten beschrieben wird, mit denen der Rechner in Verbindung steht.

Mit dem Mikrocontroller (siehe Punkt III.3.5) kommuniziert der Computer über die zweite serielle Schnittstelle (RS232, COM2). In der entwickelten Software wird hierfür eine gekaufte Zusatzkomponente mit dem Namen TComm<sup>53</sup> [496] verwendet. Die einzuhaltende Schnittstellenkonfiguration<sup>54</sup> ist durch den Mikrocontroller vorgegeben. Ein Programmierbeispiel für die Kommunikation mit dem Kleinrechner unter Verwendung der genannten Komponente gibt Quelltext VII.1. Man beachte des weiteren die Hinweise unter Punkt III.3.8.1.1.2.

Über die erste serielle Schnittstelle (RS232, COM1) erfolgt die Befehligung des elektrisch betriebenen Injektionsventils (siehe Punkt III.3.1.6.1). Eine Schnittstellenkomponente, welche den Namen TCommPortDriver<sup>55</sup> [497] trägt und die als Freeware erhalten wurde, wird hierfür im entwickelten Computerprogramm benützt. Gemäß den Vorgaben durch das zu steuernde Gerät ist die Schnittstellenkonfiguration<sup>56</sup> eingestellt. Quelltext VII.2 gibt ein Programmierbeispiel für die Erteilung von Kommandos mit der erwähnten Komponente an das elektrisch betriebene Injektionsventil.

---

<sup>51</sup> Windows-Rechner: „calc.exe“. Microsoft Corp.; (© 1991-1996)

<sup>52</sup> Windows-Editor: „notepad.exe“. Microsoft Corp.; (© 1981-1998)

<sup>53</sup> M. Schmiers. *Kommunikationskomponente für die serielle Schnittstelle* (Delphi 2.0/3.0/4.0), Version 1.1; (1999)

<sup>54</sup> Baud rate: 9600; Data Bits: 8; Stop Bits: 1; Parity: None; Hardware Handshaking: None

<sup>55</sup> M. Cocco. *COM Port Driver* (Delphi 2.0/3.0), Version 1.00; (1997) – Freeware-Komponente auf Beilage-CD der Zeitschrift Toolbox 3/98

<sup>56</sup> Baud rate: 9600; Data Bits: 8; Stop Bits: 1; Parity: None; Hardware Handshaking: None

Die Kommunikation mit dem Dioden-Array-Spektrophotometer (siehe Punkt III.3.6.2.4) gelingt über eine Spektrometer-Interface-Karte, die in einen geeigneten Steckplatz im Computer eingesetzt ist. Das Lichtdetektionsgerät besitzt einen integrierten 12 Bit-AD-Wandler, welcher die erfaßten Signale digitalisiert. Über ein Kabel und die Steckkarte werden diese für den Computer verfügbar gemacht. Durch ein Computerprogramm ist der Datenzugriff und das Erteilen von Befehlen über das Auslesen bzw. Beschreiben eines bestimmten Arbeitsspeicherbereiches möglich. Er kann durch hardwaremäßige Einstellungen am Dioden-Array-Spektrophotometer festgelegt werden. Im Betriebssystem Windows wurde der gewählte RAM-Speicher-Bereich (Adressen: 000D0000-000D1FFF) für die alleinige Nutzung bezüglich des Spektrometers reserviert. Die einzelnen Diodenwerte werden durch das Spektrometer im Datentyp Word in den Arbeitsspeicher geschrieben. Das Einlesen der Daten in das entwickelte Computerprogramm und das Erteilen von Befehlen gelingt mit Hilfe einer gekauften Zusatzkomponente, welche für die Verwendung unter Delphi 3 geeignet ist. Sie trägt den Namen TVicHW32<sup>57</sup> [518] und ermöglicht durch die Methode *MapPhysToLinear* das direkte Ansprechen bestimmter Speicheradressen. Ein Programmierbeispiel für das Auslesen von Spektrometerdaten gibt Quelltext VII.3. Hierin erfolgt eine 16malige Datenaufnahme mit anschließender Mittelwertbildung.

Ein Kontakt des Computers mit dem AD-Wandler (siehe Punkt III.3.6.3.3), welcher die vom Referenzlichtdetektor abgegebenen Spannungen digitalisiert, wird durch eine in den Rechner eingesteckte I/O-Treiberplatine ermöglicht, die über ein kurzes Breitbandkabel in Verbindung mit der Spektrometer-Interface-Karte steht. Das Erteilen von Befehlen und der Erhalt von Daten wird über das Beschreiben und Auslesen einer bestimmten Speicherstelle vorgenommen. Mit den getroffenen Einstellungen bezüglich des Betriebs des Spektrometers entspricht diese der Adresse 000D0300. Im Computerprogramm erfolgt der direkte Zugriff auf diese Arbeitsspeicherposition ebenfalls durch die Methode *MapPhysToLinear* der Komponente TVicHW32. Ein Programmierbeispiel gibt Quelltext VII.4. Darin wird eine Datenaufnahme, welche mit einer Funktionsüberprüfung verbunden ist, durchgeführt. Die Befehlserteilung an den AD-Wandler erfolgt durch die Übertragung eines Kommando-Bytes auf die genannte Speicherstelle. Dabei werden im wesentlichen die oberen vier Bits<sup>58</sup> benützt. Eine Datenaufnahme geht folgendermaßen vor sich: Nach dem Erteilen eines Startsignals wird gewartet, bis das Gerät die Wandlung vollzogen hat. Sollte nach längerer Zeit noch keine positive Reaktion festgestellt werden können, so wird eine Störung registriert. Gibt es keine Probleme, dann werden anschließend zunächst das niederwertige und dann das höherwertige Byte [519] vom AD-Wandler (14 Bit) eingeholt. Im Folgenden wird daraus der Wert errechnet, welcher der vom Referenzlichtdetektor abgegebenen Spannung entspricht. Die niederen vier Bits des Kommando-Byte werden dazu benützt, um über die Aktivität der Ports der in den AD-Wandler integrierten zusätzlichen Kommunikationsschnittstelle (63 in Abb. III.46) zu bestimmen. Eine visuelle Kontrolle ermöglichen hierüber die Leuchtdioden (64 in Abb. III.46) in der Frontplatte des Gerätes. Sind die vier niedrigen Bits auf 1 gesetzt, so brennen alle. Zum Erlöschen wird das Quartett der Leuchtdioden gebracht, wenn durchgängig die Zustände 0 festgelegt werden.

Der an den Computer angeschlossene Drucker ist nach Aufnahmen der Unit *Printers* in die *uses*-Liste des Programm-Quelltextes durch die Methoden des Printer-Objekts von Delphi leicht ansprechbar [496].

<sup>57</sup> V. I. Ishikeev. *TVicHW32*, Version 2.0. EnTech Taiwan; (1997)

<sup>58</sup> Bit 7: Read-Befehl (RD), Bit 6: ChipSelect-Befehl (CS), Bit 5: HighByteEnabled-Befehl (HBEN), Bit 4: ConvertStart-Befehl (CONVST); Die Befehle RD, CS und CONVST sind low-aktiv; Das CS-Kommando ist hardwaremäßig invertiert; HBEN zeigt auf den aktivierten Zustand (1 für High und 0 für Low)



### III.4 Bedienung der Anlage

Zur Bedienung der Anlage seien noch einige Erläuterungen von praktischem Nutzen gegeben:

Die Beschickung des Edelstahlzylinders (z. B. mit einem Tensid und einer gepufferten Enzymlösung) wird aus Platzgründen am besten außerhalb des Luftthermostatschranks auf einem Labortisch vorgenommen. Außer den vorzulegenden Chemikalien sollte hierbei immer auch ein BOLA-Power-Magnetrührstab (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) in die Druckbehälterkammer hineingegeben werden, damit stets die Möglichkeit besteht, auf dem Boden des Hohlzylinders zu rühren. Im Folgenden sind die acht Dehnschaftschrauben (siehe Punkt III.3.1.1.1.4) mit dem kurzen Gewinde voran in die Einschraublöcher des Hohlzylinderflansches einzudrehen und mit einem Schraubenschlüssel leicht festzuziehen. Daraufhin ist das Stahlgefäß, welches je nach Apparaturaufbau (siehe Punkt III.1) an seiner Rückseite mit einem kurzen gebogenen Rohrstück zum Anschließen einer Kapillare (Apparaturaufbau 2; siehe Punkt III.3.1.6.1.2) oder statt dessen mit einem Blindstopfen (Apparaturaufbauten 1 und 3; siehe die Punkte III.3.1.6.1.1 und III.3.1.6.2) versehen sein muß, mit seinem Deckel zu verschrauben. Es sollte dabei unter Zuhilfenahme eines „Laborboys“ und eines Drehmomentschlüssels so vorgegangen werden, wie dies unter Punkt III.3.1.1.1.5 beschrieben ist. Nach dem Verschrauben der beiden Bestandteile des Autoklaven ist das Kabel, welches eine Verbindung zum betreffenden Digitalanzeigergerät herstellt, durch Schließen der Steckverbindung an das Pt100-Widerstandsthermometer (siehe Punkt III.3.1.1.1.2.3) anzubringen. Soll mit Apparaturaufbau 2 experimentiert werden, so ist außerdem die Kapillare an das kurze gebogene Rohrstück anzuschrauben. Anschließend sind an den seitlichen Fenstern des Druckbehälters die beiden Lichtleiter anzubringen. Es empfiehlt sich, diese mittels der versenkbaren Gewindestifte mit Innensechskant („Madenschrauben“) an den Lichtleiteradaptern (siehe die Abbn. VII.21 und VII.23) zu fixieren. Schließlich ist noch der kleine verwendete Magnetrührer (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) genau mittig unter dem Autoklaven zu plazieren, damit der eingelegte Rührfisch sich ruhig drehen kann und nicht zu hüpfen beginnt.

Beim Einschalten der verschiedenen Geräte der Apparatur sollte folgende Reihenfolge eingehalten werden: Zuerst sind der Lüfter und das Digitalanzeigergerät des Thermostatschranks und der Schaltschrank durch Betätigen der entsprechenden Schalter (26b und 26e in Abb. III.37; 35 in Abb. III.38) anzustellen. Danach erst ist der Mikrocontroller einzuschalten. Wenn der Selbsttest dieses Gerätes beendet ist, dann kann das Computerprogramm gestartet werden. Das Zünden der Lichtquelle kann jederzeit erfolgen, wenn das Power-Supply-Gerät und der Mikrocontroller nicht über eine gemeinsame Steckdosenleiste mit Strom versorgt werden. Anderenfalls sollte nur dann gezündet werden, wenn der Kleinrechner ausgeschaltet ist. Das Erzeugen von Hochspannungsimpulsen kann nämlich sonst die Stromversorgung des Mikrocontrollers so stark beeinträchtigen, daß dieser zum Systemabsturz gebracht wird.

Soll die im Autoklaveninneren vorliegende Luft beseitigt und durch Kohlendioxid ersetzt werden, so ist dies folgendermaßen möglich: Als erstes sind das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) und das Ablaufventil (AV3 gemäß Tab. III.1) des Autoklavendruckbereiches zu öffnen. Danach ist das Absperrventil (AV1 gemäß Tab. III.1) der Gasflasche ganz wenig und besonders vorsichtig aufzudrehen, so daß ein sehr schwacher Strom von Kohlendioxid durch das Innere der Druckapparatur hindurchzieht. Die höhere Dichte dieses Stoffes gegenüber der von Luft bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck erleichtert den Austausch der Gasphase in der Druckbehälterkammer. Zur Beendigung dieses Vorgangs ist als erstes das Flaschenventil (AV1 gemäß Tab. III.1) zuzudrehen. Anschließend sind zunächst das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) und dann das Ablaufventil (AV3 gemäß Tab. III.1) des Autoklavendruckbereiches zu schließen. Bei Beachtung dieser Reihenfolge steht der Autoklav nach dem Ausspülen der Luft nicht unter Überdruck.

Das Einstellen bestimmter Temperatur- und Druckbedingungen gelingt unter Anwendung der ins Computerprogramm integrierten Funktionen auf folgende Weise: Zunächst ist es immer notwendig, den Druckbehälter vorzuthermostatisieren. Weil anfangs längere Zeit geheizt wird, sollte der Autoklav hierbei noch nicht unter Druck stehen, damit es nicht durch die Temperaturerhöhung bedingt zur Erzeugung zu hoher Drücke in der Apparatur kommt (siehe auch Punkt III.3.1.5.3). Aus Zeitgründen ist es vorteilhaft, ein beschleunigtes Thermostatisierungsverfahren anzuwenden, bei dem der Luftthermostat zunächst auf eine deutlich höhere Temperatur eingeregelt wird als für den Autoklaven angestrebt ist (vergleiche Punkt III.3.8.1.1.3). Die Erhöhung der Temperatur des Druckbehälters schreitet dann schneller voran. Rechtzeitig bevor die gewünschte Solltemperatur erreicht wird, ist für die Temperatur der Luft im Thermostatschrank ein neuer Sollwert vorzugeben. Er wird am besten etwas niedriger als die letztendlich für den Druckbehälter gewünschte Solltemperatur eingestellt, da eine Steigerung der Autoklaventemperatur durch den noch bevorstehenden Druckaufbau zu erwarten ist. Im Folgenden sollte noch ausreichend lange bis zur Stabilisierung der Temperaturverhältnisse gewartet werden. Zweckmäßig ist es, wenn die Temperatur des Druckbehälters danach noch etwas niedriger ist als die für das Experiment angestrebte Solltemperatur. Als nächstes kann der Druck im Autoklaven bis zu seinem Sollwert aufgebaut und die Luftthermostatemperatur auf die angestrebte Solltemperatur für den Autoklaven gebracht werden. Mit dem Druckaufbau ist eine Steigerung der Temperatur des Druckbehälters verbunden. Vorteilhaft ist es, wenn sie bei diesem Vorgang etwas über die gewünschte Solltemperatur angehoben wird. Durch das Angleichen der Temperatur des Autoklaven an die der Luft im Thermostatschrank stellt sich dann ein etwas zu tiefer Druck im Druckbehälter ein. Eine geringe Unterschreitung des vorgesehenen Solldrucks kann anschließend leicht durch eine feindosierte Gaszuführung behoben werden, ohne daß damit eine bedeutsame Erhöhung der Autoklaventemperatur verbunden ist. Wegen gewisser räumlicher Temperaturunterschiede im Thermostatschrank (siehe Punkt III.3.2) und bedingt durch die unvermeidlichen Fehler in der Temperaturmessung (siehe Punkt III.3.4) kann je nach den gestellten Anforderungen an die Genauigkeit der Einstellung der gewünschten Temperatur- und Druckbedingungen noch eine Feinabstimmung der Luftthermostatemperatur entsprechend den gegebenen Verhältnissen erforderlich sein. Nach Erreichen der angestrebten Zustände können diese durch die automatischen Regelfunktionen für Temperatur und Druck aufrechterhalten werden. Aus Sicherheitsgründen ist der Thermostatschrank stets geschlossen zu halten, wenn die Apparatur unter Druck steht und wenn eine Temperaturregelung durchgeführt wird. Zum Verstellen der Drehgeschwindigkeit des unter den Druckbehälter positionierten Magnetrührers kann der Luftthermostat geöffnet werden, wenn sich die Druckverhältnisse in der Apparatur eindeutig im ungefährlichen Bereich bewegen, wenn eine aktive Temperaturregelung abgestellt wurde und wenn durch Einflüsse der auf Raumtemperatur befindlichen Laborluft keine gefährlichen Drucksteigerungen zu erwarten sind.

Soll eine Injektion durch Ausspülen einer Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil (siehe Punkt III.3.1.6.1) durchgeführt werden, so ist folgendermaßen vorzugehen: Zunächst ist sicherzustellen, daß das Ventil in Beladestellung steht. Nach Aufstellen eines Auffanggefäßes (vorzugsweise mit Schraubverschluß) in der dafür vorgesehenen Halterung (31 in Abb. III.36) an der linken Wand des Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2) sind die beiden darüber angebrachten Laborventile (AV5 und AV6 gemäß Tab. III.1) zu öffnen. Wichtig ist, daß das untere (AV6 gemäß Tab. III.1) dabei zuerst aufgedreht wird, damit sich eventuell in der Probenschleife vorhandenes Gas unter Überdruck auf ungefährliche Weise in das Auffanggefäß hinein entspannen kann. Danach ist eine geeignete Spritze mit dem Injektionsgut zu befüllen und auf den verwendeten Schleifenfüllaufsatz aufzusetzen (siehe Punkt III.3.1.6.1). Die Flüssigkeit ist so lange durch das Kapillarsystem hindurchzudrücken, bis an seinem Ende keine Luftblasen mehr austreten. Im Folgenden sind die beiden Laborventile (AV5 und AV6 gemäß Tab. III.1) wieder zu schließen, damit es wegen eventuell bestehenden

Undichtigkeiten innerhalb des Injektionsventils nicht zu Verlusten an Injektionsgut kommen kann. Bevor unter Anwendung der Funktionen des Computerprogramms eine Injektion vorgenommen wird, ist die Flüssigkeit in der Probenschleife noch ausreichend lange zu thermostatisieren.

Nach Beendigung eines Experiments kann die Apparatur auf folgende Weise entleert werden: Zunächst muß sichergestellt werden, daß sowohl die automatische Regelung der Temperatur als auch die des Drucks deaktiviert sind. Danach ist das Absperrventil (AV1 gemäß Tab. III.1) der Gasflasche zu schließen. Anschließend ist an dem kurzen und nach unten gebogenen Rohrstutzen des Ablaufventils (AV3 gemäß Tab. III.1) des Autoklavendruckbereichs unter Verwendung einer Schlauchschelle ein passender PVC-Schlauch (ID=6 mm) anzubringen. Dessen loses Ende kann man zum Beispiel in einen teilweise mit Wasser gefüllten 5 L-Meßkolben hineinragen lassen. Bevor das Ablaufventil (AV3 gemäß Tab. III.1) des Autoklavendruckbereichs vorsichtig geöffnet wird, sollte das pneumatisch betätigte Absperrventil (PV gemäß Tab. III.1) geöffnet werden. Einerseits wird dann auch der Vordruckbereich geleert und andererseits kann das dort befindliche Kohlendioxid dazu dienen, das an den Druckbehälter angrenzende Rohrsystem zum Zwecke der Reinigung zu durchspülen. Ein 5 L-Meßkolben verhindert vor allem durch seinen hohen Hals, daß aus dem Schlauch austretende Partikel (z. B. Trockeneisklumpchen) in alle Richtungen herumgeschleudert werden können. Ist etwas Wasser eingefüllt, dann läßt sich die Geschwindigkeit, mit der die komprimierte Befüllung aus der Apparatur austritt, besser beobachten und dosieren.

Während das Löschen der Lichtquelle problemlos zu jeder Zeit erfolgen kann, sollte das Beenden des Computerprogramms und das Abschalten der Geräte zur Vermeidung von Komplikationen in der umgekehrten Reihenfolge des Einschaltens vorgenommen werden.

Um den Druckbehälter zu öffnen, sind zunächst die beiden seitlich angebrachten Lichtleiter abzunehmen, und es ist die Steckverbindung des Pt100-Widerstandsthermometers zu trennen. Abhängig vom Apparaturaufbau muß eventuell an der Rückseite des Autoklaven die zum Zwecke der Entnahme von Autoklaveninhalt angeschlossene Kapillare durch Aufschrauben der Swagelok-Rohrverschraubung losgelöst werden. Als nächstes sind die acht Flanschverschraubungen des Druckbehälters (z. B. unter Verwendung einer Ratsche mit Verlängerung und Nuß) zu öffnen. Nach Herunterdrehen der Muttern von den Stiftbolzen kann der Hohlzylinder unter Zuhilfenahme des „Laborboys“ abgesenkt und gänzlich vom Autoklavendeckel gelöst werden.

Nun kann das Stahlgefäß auf einen Labortisch gebracht werden, um es dort zu reinigen. Nach Herausdrehen der Dehnschaftschrauben aus den Einschraublöchern ist die Kammer des Hohlzylinders mehrmals mit geeigneten Lösungsmitteln bis zum Erreichen vollständiger Sauberkeit auszuspülen. Es hat sich bewährt, anfangs Wasser, dann Aceton und hierauf Hexan zu verwenden. Zum Entleeren der gefüllten Druckbehälterkammer steht eine Membranpumpe (Typ: MZ 2 C) der Firma Vacuubrand (Wertheim) zur Verfügung. Mit ihrer Hilfe kann der Hohlzylinderinhalt in einen bereitgestellten 2 L-Glaskolben hinein ausgesaugt werden. Zum Abschluß des Reinigungsvorgangs empfiehlt es sich, in das Stahlgefäß noch so lange trockenen Stickstoff einzuleiten, bis es gänzlich von Lösungsmittelresten befreit ist. Besonderes Augenmerk ist auf die ringförmigen Nischen zwischen den Sichtfensterbausteinen und der Hohlzylinderwand zu richten. Sie sollten gezielt ausgeblasen werden, da in ihnen sonst allzu leicht Flüssigkeitsrückstände verbleiben. Es sollte weitestgehend sichergestellt werden, daß bis zur nächsten Beschickung des Druckbehälters keine Reste von Aceton übrigbleiben. Der Grund hierfür ist vor allem der, daß dieses Lösungsmittel eine relativ hohe „Cut-Off“-Wellenlänge von  $(330 \pm 5)$  nm [520] besitzt. Man versteht darunter die Wellenlänge, bei der sich die Extinktion an 1,0 annähert, wenn ein Absorptionsspektrum von einem Solvens bei einer Schichtdicke von einem Zentimeter mit Wasser als Referenz gemessen wird. Werden mit dem Druckbehälter absorptionsspektrophotometrische Experimente durchgeführt, wenn sich noch Reste von Aceton darin befinden, so ist eine deutlich verschlechterte

Lichtdurchlässigkeit im Bereich kurzer Wellenlängen, wo ohnedies schon nur geringe Intensitäten gemessen werden können (siehe Punkt III.3.6.2.4), damit verbunden. Aus diesem Grund ist es ratsam, nach dem letzten Reinigungsschritt mit Aceton noch einmal mit einem Lösungsmittel, welches jedoch durch günstigere spektroskopische Eigenschaften charakterisiert ist, auszuspülen. Hexan, dessen „Cut-Off“-Wellenlänge bei  $(200 \pm 5)$  nm [520] liegt, ist zum Beispiel gut geeignet.

Wie der Hohlzylinder ist auch der untere Teil des Autoklavendeckels und die Welle (15c in Abb. III.7) und das Rührblatt (15d in Abb. III.7) des MagneDrive® II-Rührers (siehe Punkt III.3.1.1.3.2) zu reinigen. Nach Säubern mit Wasser, Aceton und Hexan können Lösungsmittelreste größtenteils mit einem trockenen Tuch beseitigt werden. Bezüglich des Rührblatts empfiehlt es sich jedoch, es abzuschrauben und in einem Trockenschrank auszuheizen, da es einen Hohlraum besitzt, der nicht ausgewischt werden kann.

Auch die Probenschleife am Injektionsventil und das anschließende Kapillarsystem müssen gereinigt werden. Als erstes ist hierfür in die dafür vorgesehene Halterung (31 in Abb. III.36) an der linken Wand des Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2) ein passendes leeres Auffanggefäß (vorzugsweise mit Schraubverschluß) einzusetzen. Der nächste Schritt besteht darin, daß durch langsames Öffnen des unteren Absperrventils (AV6 gemäß Tab. III.1) ein eventuell noch bestehender Überdruck beseitigt wird. Anschließend ist auch das obere Absperrventil (AV5 gemäß Tab. III.1) zu öffnen. Im Folgenden wird das Kapillarsystem unter Zuhilfenahme einer Spritze gründlich ausgespült. Welches Lösungsmittel dafür am besten geeignet ist, muß danach entschieden werden, welches Injektionsgut im vorangegangenen Experiment verwendet wurde. Oft ist es sinnvoll, anschließend noch einmal mit Hexan zu spülen. Zum Schluß ist mit Hilfe der Spritze gründlich Luft durch das Kapillarsystem hindurchzudrücken, so daß die zuletzt benutzte Spülflüssigkeit möglichst vollständig daraus entfernt wird.

### III.5 Korrosion und Korrosionsschutz

Unter der Korrosion eines Metalls versteht man eine Zerstörung desselben durch chemische Vorgänge.

Gewöhnliches, blankes Eisen an trockener Luft korrodiert nicht. Auch in luft- und kohlendioxidfreiem Wasser und in Laugen bleibt es chemisch unverändert bestehen. An seiner Oberfläche trägt es nämlich eine sehr dünne, unlösliche und zusammenhängende Oxidschicht, die es vor chemischen Einflüssen schützt. Durch so eine Passivierung begründet es sich auch, daß konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure, die beide oxidierend wirken, Eisen nicht angreifen können [396].

An feuchter, kohlendioxidhaltiger Luft oder in luft- und kohlendioxidhaltigem Wasser sind Eisen und unedle Stähle dagegen von einer Korrosion betroffen, die man „Rosten“ nennt. Als Endprodukt der Eisenkorrosion entsteht ein fester Stoff mit der ungefähren Zusammensetzung  $\text{FeOOH}$ , der eine poröse und lockere Struktur besitzt. Er gestattet Feuchtigkeit und Luft einen ständigen Zugang zum Metall, was ein Durchrosten des Materials ermöglicht. Der Prozeß des Rostens ist ein äußerst komplizierter Vorgang. Sehr stark schematisiert kann er durch die in Abbildung III.71 gegebenen Reaktionsgleichungen beschrieben werden [63].

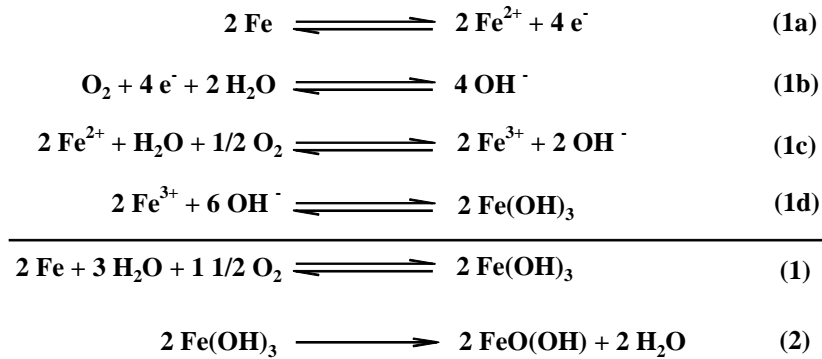


Abbildung III.71: Reaktionsgleichungen zur Rostkorrosion [63].

Durch Säuren wird der Rostvorgang beschleunigt, denn sie verschieben die Gleichgewichte 1b und 1c (in Abb. III.71) zur Produktseite hin. Alkalische Lösungen wirken im Umkehrschluß rosthemmend. Das nach Reaktion 1 (in Abb. III.71) über die Teilgleichgewichte 1a bis 1d (in Abb. III.71) entstehende  $\text{Fe(OH)}_3$  spaltet Wasser ab und bildet nach Reaktion 2 (in Abb. III.71) das Eisen(III)-oxid-Hydrat  $\text{FeO(OH)}$ .

Nicht im vereinfachten Reaktionsablauf des Rostvorganges in Abbildung III.71 dargestellt ist, daß das Rosten auch über eine Eisencarbonat-Zwischenstufe verläuft, die anschließend einer Hydrolyse unterliegt [396]. Unvermindert ist Kohlendioxid an der Korrosion von Eisen direkt beteiligt, indem es als Edukt für die Bildung dieses Carbonats dient.

Ein Großteil der Gerätschaften der in dieser Arbeit beschriebenen Druckapparatur befindet sich innerhalb des Luftthermostaten (siehe Punkt III.3.2), der zum Zwecke der Thermostatisierung des Druckbehälters und der angrenzenden Rohrleitungen verwendet wird. Es wurde beobachtet, daß alle sich dort befindenden Gegenstände aus unedlen Stählen von einer stark beschleunigten Rostkorrosion betroffen sind.

Erklärt werden kann dies dadurch, daß der Kohlendioxidgehalt der Luft im Inneren des Luftthermostaten deutlich gesteigert ist, wenn Experimente mit der Druckapparatur durchgeführt werden. Zum einen wird dies durch immer wieder auftretende Lecks an den zahlreichen Verbindungsstellen im Drucksystem bedingt, die kaum ganz vermeidbar und oft schwer zu finden sind. Ist der Thermostatisierschrank geschlossen, so sammelt sich in seinem Inneren immer mehr Kohlendioxid an. Zum anderen wird die Laborluft und damit auch die Luft im Thermostaten durch Kohlendioxid angereichert, wenn nach Beendigung eines Versuchs der Druck des Autoklaven über das dafür vorgesehene Ablaßventil entspannt wird. Man sollte es möglichst vermeiden, das Kohlendioxid direkt in den Luftthermostaten hinein entweichen zu lassen. Besser ist es, das Gas mit Hilfe eines durch eine Schlauchschelle gesicherten Schlauches noch über eine gewisse Distanz von der Druckanlage und dem Luftthermostaten wegzuleiten. Im Labor außerhalb des Luftthermostaten kann eine beschleunigte Rostkorrosion von unedlen Eisenmaterialien aus Gründen der Verdünnung nicht zweifelsfrei beobachtet werden.

Der erhöhte Kohlendioxidgehalt der Luft im Thermostatisierschrank fördert das Rosten von unedlen Stählen auf zweierlei Weise:

Erstens hat das in erhöhter Konzentration vorliegende Kohlendioxid zusammen mit der normalen Luftfeuchtigkeit eine gesteigert kohlensäure Atmosphäre zur Folge. Der erniedrigte pH-Wert der Luft sorgt für das Verschieben der Gleichgewichtslage einiger für die Rostbildung wichtiger Teilreaktionen zur Produktseite hin (siehe obige Erläuterung).

Zweitens verläuft der Rostvorgang von Eisen auch über eine Eisencarbonat-Zwischenstufe, zu deren Bildung die Anwesenheit von Kohlendioxid notwendig ist. Bei einem gesteigerten Angebot des Gases kann dieser Reaktionsschritt um so leichter durchlaufen werden.

Wegen der beschleunigten Rostkorrosion innerhalb des Thermostatschrankes muß auf die bevorzugte Verwendung edler Materialien und auf den Korrosionsschutz unedler Werkstoffe ein besonderes Augenmerk gerichtet werden. Verschiedene nicht rostfreie Gegenstände, die innerhalb des Luftthermostaten verwendet werden, sind auf geeignete Weise vor Korrosion geschützt.

Das durch die Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH gebaute Montagegestell (siehe Abb. III.5), das zur Befestigung des Autoklavendeckels und anderer Dinge dient, ist aus einem Stahl angefertigt, der nicht rostfrei ist. Um es vor Korrosion zu schützen, ist es mit *Metallic Lack 210* der Firma Brillux (Münster) gestrichen. Stellen, an denen der Lack beschädigt ist, sollten wegen der schnell voranschreitenden Korrosion frühzeitig ausgebessert werden. Die an die linke Seite des Montagegestells nachträglich angebrachte Erweiterungsplattform (13 in Abb. III.5) ist aus rostfreiem Edelstahl angefertigt.

Die Spannhülse und die Keilriemenscheibe (17 in Abb. III.6) auf der Welle des Elektromotors (16 in Abb. III.6), der zum Antreiben des druckfest gekapselten Rührers (15 in Abb. III.6) im Autoklavendeckel (3 in Abb. III.6) dient, bestehen auch aus einem rostenden Material. Ebenso verhält es sich mit diversen Sicherungsringen (Firma Autoclave Engineers: Typ TRUARC 5108-118, Art.-Nr.: P0231 und Typ SPIROLOX RR 216, Art.-Nr.: P1956), die Bestandteile des MagneDrive® II-Rührers sind. Zum Zwecke des Korrosionsschutzes wurden die Oberflächen all dieser Teile mit einem Nickelüberzug versehen. Die Vorgehensweise war dabei folgende: Zunächst wurden die Gegenstände zur Entfernung von Rost gebeizt und in alkalischer Lösung kathodisch entfettet. Anschließend wurde zur Aktivierung der Metalloberfläche in einem 20 %igen Schwefelsäurebad dekapiert. Nach Waschen mit Wasser erfolgte in einem Bad mit einer Nickelsalzlösung eine galvanische Vernickelung.

Auch die Dehnschaftschrauben und Muttern zur Verschraubung der Flanschverbindung des Druckbehälters sind ohne eine Korrosionsschutzmaßnahme von einem schnell fortschreitenden Rosten betroffen. Aufgrund fehlender Stahlveredler ist der unlegierte Stahl der Kurzbezeichnung Ck35, aus dem sie bestehen, nicht rostfrei. Das in erhöhter Konzentration in der Luft vorhandene Kohlendioxid fördert auch die Korrosion der Dehnschaftschrauben und Muttern, wenn sie nicht geschützt sind. Zudem sind die Verbindungselemente nicht nur der normalen Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, sondern häufig auch Nässe (z. B. Anwendung eines Lecksuchsprays bei der Suche nach Undichtigkeiten oder Reinigen des Druckbehälters mit Wasser). Bei Fehlen eines Korrosionsschutzes ist somit das Rosten der Stiftschrauben und Muttern auch ohne die zusätzliche Wirkung der erhöhten Kohlendioxidkonzentration schon stark begünstigt.

Ein Einölen oder Fetten der Schrauben und Muttern ist eine Möglichkeit des Rostschutzes. Hier muß der an der Druckapparatur arbeitende Experimentator den Korrosionsschutz jedoch immer wieder erneuern, und bei jeder Berührung mit den Verbindungselementen bekommt er ölige oder fettige Finger. Aus den gleichen Gründen wurde auch bezüglich des Rostschutzes der Spannhülse, der Keilriemenscheibe und der Sicherungsringe die Aufbringung eines Nickelüberzugs bevorzugt.

Für die Dehnschaftschrauben und Muttern wurde ebenso ein galvanisches Vernickeln in Betracht gezogen. Durch den beim Vernickelungsprozeß entstehenden Wasserstoff könnte es jedoch zur Einwanderung von Wasserstoff in den Stahl kommen, was zu einer Versprödung des Materials führen würde. Die Gefahr des Sprödbrechens der Stiftschrauben, die sich bei deutlicher Überschreitung des höchstzulässigen Betriebsdrucks lediglich in die Länge dehnen und nicht reißen sollen, würde dadurch wesentlich gesteigert. Ein galvanisches Vernickeln der Schrauben und Muttern des Druckbehälters kann aus sicherheitstechnischen Gründen kein geeignetes Korrosionsschutzverfahren sein.

Eine anwendbare Methode zum Schutz der Verbindungselemente vor Rost stellt neben dem Einölen oder Fetten eine spezielle Beschichtungsmethode dar, die im folgenden kurz vorgestellt sei:

Durch die Firma Magni Industries Inc. (Troy, Michigan, USA) wurde Mitte der 70er Jahre ein Verfahren für eine anorganische, elektrisch leitende Beschichtung mit kathodischer Schutzwirkung entwickelt [521, 522]. Sie hat mikroschichtbildende Eigenschaften und besteht zu mindestens 80 % aus Zink- und Aluminiumlamellen mit anorganischen Bestandteilen zwischen den Metallpartikeln. Durch einen Einbrennprozeß bei 200 °C über etwa 15 Minuten wird ein metallisch glänzender Überzug mit hohen Korrosionsschutzeigenschaften erzielt. Die so erhaltene Grundbeschichtung („Basecoat“) haftet auf einem Stahluntergrund nicht nur adhäsiv, sondern geht über eine chemische Reaktion eine innige Verbindung ein. Spezielle Verfahren, die zum Aufbringen sehr dünner Schichten (5 µm bis 15 µm) auf die zu schützenden Materialien erschlossen wurden, ermöglichen eine Behandlung auch von Funktionsteilen mit kleinen Toleranzen (z. B. Schrauben- und Muttergewinde).

Als Zusatzbeschichtung zu diesem Basecoat wurde des weiteren eine organische, hochvernetzte und mikroschichtbildende Deckbeschichtung („Topcoat“) entwickelt [521, 523]. Nach einem Einbrennprozeß zwischen 180 °C und 200 °C bildet sich ein haftfester, chemikalienresistenter und porenfreier Überzug. Die Deckbeschichtung ist mit Schichtdicken zwischen 5 µm und 12 µm ebenfalls sehr dünn. Aufgrund ihrer Zusammensetzung ist sie elektrisch nicht leitend und bietet keinen kathodischen Grundmaterialschutz. Mit ihrer isolierenden Eigenschaft kann sie bei Verwendung unterschiedlicher Metalle jedoch vor Kontakt-Korrosion bewahren. Des weiteren ist es möglich sie zu optischen Zwecken zu färben.

Im Jahre 1980 erwarb die Ewald Dörken AG (Herdecke) die Lizenz zur Herstellung dieser beiden Beschichtungen sowie die europaweiten Vertriebsrechte dafür. Seit 1981 bietet dieses Unternehmen eine ganze Reihe von daraus hervorgegangenen Produkten unter dem eingetragenen Warenzeichen DELTA<sup>®</sup> an. Durch Lohnbeschichter werden die durch die Ewald Dörken AG hergestellten Beschichtungsmaterialien auf die vor Korrosion zu schützenden Werkstoffe aufgebracht. Das anorganische Basecoat trägt den Namen DELTA<sup>®</sup>-Tone 9000, während das oben beschriebene organische Topcoat mit der Bezeichnung DELTA<sup>®</sup>-Seal belegt wurde. Neben dieser organischen Zusatzbeschichtung werden noch weitere angeboten, die Namen wie DELTA<sup>®</sup>-Seal GZ, DELTA<sup>®</sup>-Flex S oder DELTA<sup>®</sup>-Seal FAN tragen. Eine Kombination der anorganischen Grundbeschichtung mit einer organischen Deckbeschichtung wird als DELTA<sup>®</sup>-Mikroschicht-Korrosionsschutz-System (DELTA<sup>®</sup>-MKS) [524] bezeichnet.

Der große Vorteil dieses Korrosionsschutzsystems bezüglich des Rostschutzes der Dehnschaftschrauben und Muttern des in dieser Arbeit beschriebenen Druckbehälters ist der, daß bei der Anwendung des Verfahrens die Verursachung einer wasserstoffinduzierten Spannungsrißkorrosion ausgeschlossen werden kann. Auch der bei der Vorbereitung der Werkstoffe beim Beizen entstehende und ins Metall eindiffundierende Wasserstoff stellt keine Gefährdung dar. Er wird wegen der hohen Permeabilität der Grund- und der Deckschicht für Wasserstoff bei den Einbrennprozessen aus dem Grundmaterial effundiert. Zum Schutz der Verbindungselemente vor Korrosion ist das Verfahren DELTA<sup>®</sup>-MKS geeignet.

Die Dehnschaftschrauben und Muttern wurden daher alle je einmal mit DELTA<sup>®</sup>-Tone 9000 und je zweimal mit schwarz gefärbtem DELTA<sup>®</sup>-Seal durch die Lohnbeschichtfirma Krämer + Eckert GmbH (Ehingen) beschichtet. Werden beim Festziehen der Verschraubungen die Stiftbolzen nicht über ihre Streckgrenze hinaus durch Zug belastet, so bleiben die auf sie aufgetragenen Korrosionsschutzschichten intakt.

## IV Experimenteller Teil

Zusätzlich zum Aufbau der Hochdruckanlage sollten noch einige wenige kleinere Experimente mit der errichteten Apparatur durchgeführt werden. In diesem Kapitel werden die entsprechenden Arbeiten vorgestellt und ihre Ergebnisse diskutiert.

### IV.1 Chemische Substanzen

Zunächst sei in den folgenden Unterpunkten auf die in den durchgeführten Experimenten verwendeten Chemikalien eingegangen.

#### IV.1.1 Solventien und Kosolventien

Als Solventien und/oder Kosolventien wurden Kohlendioxid (Firma Linde AG (Nürnberg), Reinheit 4.5,  $\geq 99,995$  Vol.-%), pures Wasser aus einer Reinstwasseranlage der Firma Millipore (Eschborn), Acetonitril (Firma J. T. Baker (Deventer, Niederlande), Art.-Nr.: 9017), Diethylether (Firma Merck KGaA (Darmstadt), Art.-Nr.: 1.00921), n-Hexan (Firma Merck, Art.-Nr.: 1.04368), 1,4-Dioxan (Firma Merck, Art.-Nr.: 109671) und verabsolutiertes Ethanol (Firma J. T. Baker, Art.-Nr.: 8006) verwendet.

#### IV.1.2 Verbindungen mit Farbigkeit

Die verwendeten farbigen Verbindungen waren all-trans- $\beta$ -Carotin (Firma Merck; Art.-Nr.: 1.02236;  $E(\lambda = 455 \text{ nm})/E(\lambda = 483 \text{ nm})$ : 1,14 bis 1,18;  $E(\lambda = 455 \text{ nm})/E(\lambda = 340 \text{ nm}) > 15$ ), Iod (Firma Merck; Art.-Nr.: 104761), Kaliumpermanganat (Firma Merck; Art.-Nr.: 105082), Natriumdichromat-Dihydrat (Firma Merck; Art.-Nr.: 106336) und o-Nitrophenol (Firma Sigma-Aldrich (Deisenhofen), Art.-Nr.: N1,970-2).

#### IV.1.3 Tenside

In den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen wurde mit vier verschiedenen Tensiden experimentiert. Es handelt sich dabei um Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (Aerosol-OT; AOT), Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF<sub>4</sub>), Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat und um eine Perfluoropolyether-ammoniumcarboxylat-Substanz.

##### IV.1.3.1 Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (Aerosol-OT; AOT)

Das Tensid Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (Aerosol-OT; AOT) wurde von der Firma Fluka (Deisenhofen) bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet (Art.-Nr.: 86139).



## IV.1.3.2 Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF4)

Das Tensid Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat, welches ein fluoriertes AOT-Analogon ist und das auch durch den Kurznamen „di-HCF4“ bezeichnet wird, wurde in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Yoshino [525] und Mitarbeitern dargestellt. Dies geschah unter Mitwirken von Studenten des Fortgeschrittenenpraktikums der Organischen Chemie im Wintersemester 1999/2000 an der Universität Regensburg.

Im ersten Schritt der zweistufigen Synthese wurde Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat aus 1H,1H,5H-Octafluoro-1-pentanol und Maleinsäureanhydrid gebildet. Man betrachte diesbezüglich das Reaktionsschema in Abbildung IV.1.

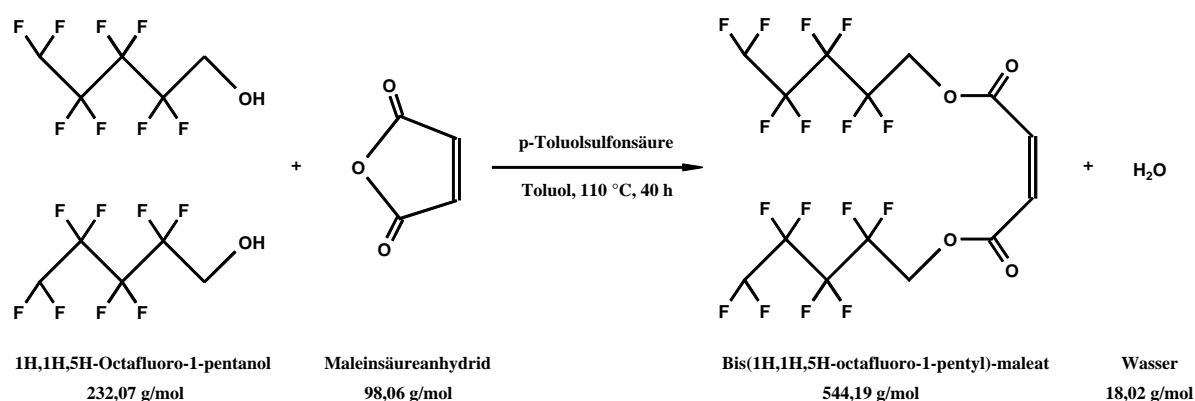


Abbildung IV.1: Synthese von Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat aus 1H,1H,5H-Octafluoro-1-pentanol und Maleinsäureanhydrid [525].

50,0 g (215 mmol) 1H,1H,5H-Octafluoro-1-pentanol (Firma Fluorochem (Derbyshire, Großbritannien), Art.-Nr.: 6918), 9,64 g (98,3 mmol) Maleinsäureanhydrid (Firma Merck, Art.-Nr.: 800408) und 3,75 g (19,7 mmol) p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (Firma Merck, Art.-Nr.: 814725) als Katalysator wurden zusammen mit 400 mL Toluol (Firma Merck, Art.-Nr.: 818765) in einen Kolben mit aufgesetztem Wasserabscheider gegeben und 40 Stunden lang unter Rühren und unter Rückfluß bei einer Siedetemperatur von 110 °C erhitzt. Bis zum Abbruch der Reaktion ließen sich 1,25 mL (71 %) freigesetztes Wasser zur Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Esterbildung aus der Lösung entfernen. Um die p-Toluolsulfonsäure und Reste von Maleinsäureanhydrid aus der abgekühlten Reaktionsmischung zu beseitigen, wurde dreimal mit 100 mL Wasser ausgeschüttelt. Danach wurde das Lösungsmittel Toluol mit einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck (ca. 70 mbar) abgezogen. Schließlich wurde das orangefarbene flüssige Rohprodukt durch eine Destillation im Ölpumpenvakuum (ca. 70 Pa) mit Siedetemperaturen zwischen 116 °C und 125 °C (Lit.: 109 °C bis 110 ° bei 40 Pa [525]) gereinigt. Es ergab sich ein farbloses flüssiges Produkt mit einem Brechungsindex  $n_D^{20}$  von 1,3603. In der Literatur [528] wird diese Größe für Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat zu 1,3620 angegeben. Ein mit einem NMR-Großgerät vom Typ AC-250 (Meßfrequenz: 250 MHz) der Firma Bruker erstelltes  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum identifiziert die erhaltene Flüssigkeit als das gewünschte Produkt. Tabelle IV.1 zeigt die gemessenen Daten im Vergleich zu Literaturangaben [525], welche auf einer Untersuchung mit einem NMR-Spektrometer vom Typ JEOL JNR-PX-100 (Meßfrequenz: 100 MHz) beruhen. Die geringfügigen bis etwas größeren Abweichungen in den chemischen Verschiebungen  $\delta$  und den Kopplungskonstanten  $J$  könnten zum Beispiel auf Konzentrationseffekte und/oder auf die Verwendung unterschiedlicher NMR-Geräte zurückzuführen sein. Durch das Entsprechen der Signalcharakteristik und der relativen Intensitäten  $I_{rel}$  wird jedoch

bestätigt, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt um Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat handelt. Es wurde eine Ausbeute von 26,5 g (48,7 mmol, 49,5 %; Lit.: 38,2 % [525]) erzielt.

$\delta$ [ppm]		Signal	$J$ [Hz]		$I_{rel}$	Zuordnung
Quelle: diese Arbeit	Quelle: [525]		Quelle: diese Arbeit	Quelle: [525]		
4,78	4,74	t	14,3	14,0	4	–CF <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –O–
6,56	6,13	t (t)	51,0 (5,5)	51,4 (5,4)	2	–CF <sub>2</sub> –CF <sub>2</sub> H
6,55	6,41	s	–	–	2	=CH–

Tabelle IV.1: <sup>1</sup>H-NMR-Daten für Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat  
(Lösungsmittel: Tetrahydrofuran-d<sub>8</sub>; Referenz: Tetramethylsilan).

Von der hergestellten Substanz wurde unter Einsatz eines NMR-Großgeräts vom Typ AC-250 (Meßfrequenz: 250 MHz) der Firma Bruker auch noch ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erstellt. Tabelle IV.2 gibt die Meßergebnisse wieder. Durch ein begleitend durchgeführtes DEPT(135)-Experiment [526, 527] wurde die Zuordnung der Meßausschläge erheblich erleichtert. Die erhaltenen Signale und relativen Intensitäten  $I_{rel}$  passen zur Verbindung Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat.

$\delta$ [ppm]	Signal	Signalausschlag DEPT(135)- Experiment	$J$ [Hz]	$I_{rel}$	Zuordnung
60,62	t	negativ	26,2	2	–CH <sub>2</sub> –O–
109,16	t (t)	positiv	252,3 (30,8)	2	HF <sub>2</sub> C–
115,72	t (t)	–	256,6 (31,2)	2	–CF <sub>2</sub> –CF <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –
106,5 – 117,1	m	–	–	4	HF <sub>2</sub> C–CF <sub>2</sub> –CF <sub>2</sub> –
130,60	s	positiv	–	2	=CH–
163,95	s	–	–	2	–CO–

Tabelle IV.2: <sup>13</sup>C-NMR-Daten für Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat  
(Breitbandentkopplung bezüglich <sup>1</sup>H, jedoch nicht hinsichtlich <sup>19</sup>F;  
Lösungsmittel: Tetrahydrofuran-d<sub>8</sub>; Referenz: Tetramethylsilan).

Im zweiten Reaktionsschritt wurde durch Umsetzen von Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat mit wäßrigem Natriumhydrogensulfid das Tensid Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF<sub>4</sub>) hergestellt. Man betrachte diesbezüglich das Reaktionsschema in Abbildung IV.2.

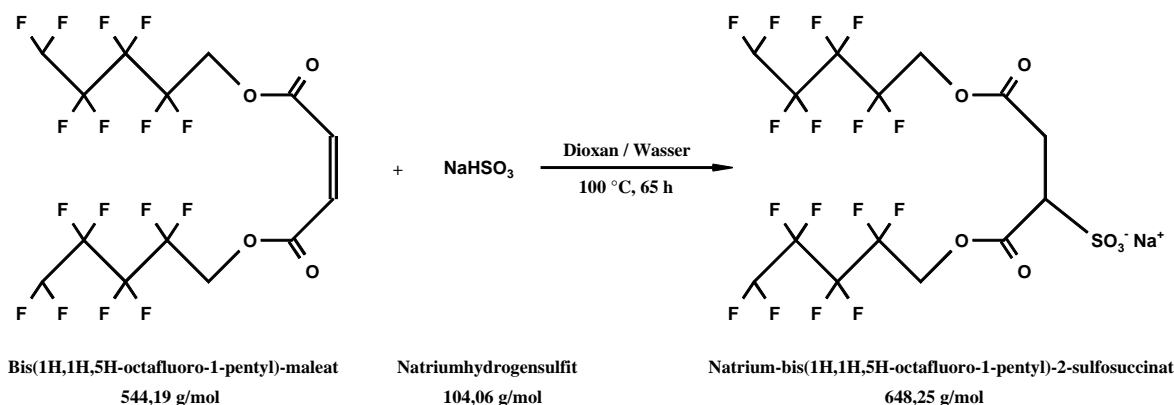


Abbildung IV.2: Synthese von Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat aus Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat und Natriumhydrogensulfit [525].

26,3 g (48,3 mmol) Bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-maleat, 255 mL 1,4-Dioxan (Firma Merck, Art.-Nr.: 818756), 120 mL Wasser und 10,6 mL einer wässrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung (Firma Fluka, Art.-Nr.: 71670;  $\rho \approx 1,335 \text{ g/mL}$ ) mit einem Gehalt von  $(39 \pm 1)$  Gew.-% ( $\text{NaHSO}_3$ : 53,0 mmol) wurden zusammen in einen Kolben gegeben und 65 Stunden lang unter Rühren und unter Rückfluß bei einer Siedetemperatur von  $100\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde das Wasser/1,4-Dioxan-Lösemittelgemisch mit einem Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum abgezogen. Anschließend wurde das gelbliche Rohprodukt so weit als möglich in ca. 250 mL Aceton (Firma Merck, Art.-Nr.: 100014) aufgenommen. Die unlöslich bleibenden Anteile (z. B. Monoesterverbindungen) wurden durch Dekantieren und Zentrifugieren beseitigt. Nach Abziehen des Acetons im Wasserstrahlpumpenvakuum mit einem Rotationsverdampfer wurde ein leicht gelblicher Feststoff, der temperaturempfindlich ist und der in Wasser stark schäumend wirkt, erhalten. Die Beseitigung letzter Lösungsmittelreste erfolgte durch Absaugen mit einer Ölpumpe. Durch ein NMR-Großgerät vom Typ ARX400 (Meßfrequenz: 400 MHz) der Firma Bruker wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Substanz erstellt. In Tabelle IV.3 sind die gemessenen Daten einschlägigen Literaturangaben [525] gegenübergestellt. Letztere beruhen auf einer Untersuchung mit einem NMR-Spektrometer vom Typ JEOL JNR-PX-100 (Meßfrequenz: 100 MHz). Die hier neu präsentierten Daten wurden aus einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ausgelesen, das mit einer erheblich besseren Auflösung erstellt wurde. Der direkte Vergleich mit den Literaturangaben ist dadurch etwas erschwert, und zwar insbesondere deswegen, weil unterschiedliche Signalcharakteristiken vorliegen. Im neu erstellten Spektrum waren die drei Dubletts von Dubletts des AMX-Systems [526, 527] von di-HCF<sub>4</sub> klar ausgebildet. Außerdem kam durch weitere Signale die Unterschiedlichkeit der chemisch nicht äquivalenten Protonen in den terminalen Positionen und den Methylengruppen der beiden hydrophoben Tensidketten zum Ausdruck. In dem Spektrum, das den Literaturangaben zugrunde lag, waren diese Feinheiten offenbar wegen einer weniger hohen Auflösung aufgrund der niedrigeren Meßfrequenz des eingesetzten NMR-Gerätes nicht erkennbar. Ursachen für die geringen bis größeren Abweichungen der chemischen Verschiebungen  $\delta$  und der vergleichbaren Kopplungskonstanten  $J$  könnten Konzentrationseffekte und/oder die Unterschiedlichkeit der verwendeten Spektrometer sein. Die Charakteristiken und die relativen Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  der Signale in dem erstellten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigen, daß es sich bei der hergestellten Substanz um das gewünschte Produkt Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat handelt. Es wurde eine Ausbeute von 15,3 g (23,6 mmol, 48,9 %; Lit.: 87,9 % [525]) erzielt.

$\delta$ [ppm]		Signal	$J$ [Hz]		$I_{rel}$	Zuordnung
Quelle: diese Arbeit	Quelle: [525]		Quelle: diese Arbeit	Quelle: [525]		
3,23	–	d (d)	17,9 (4,5)	–	1	–CO–CH <sub>2</sub> –
3,29	–	d (d)	17,9 (10,6)	–	1	
–	3,30	d	–	6,8	2	
4,17	–	d (d)	10,6 (4,5)	–	1	–CH(SO <sub>3</sub> Na)–
–	4,53	t	–	6,8	1	
4,74	–	t	14	–	2	–CF <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –O–
4,82	–	t	14	–	2	
–	4,80	t	–	14,4	4	
6,77	–	t (t)	51,0 (5,5)	–	1	–CF <sub>2</sub> –CF <sub>2</sub> H
6,79	–	t (t)	50,9 (5,7)	–	1	
–	7,72	t (t)	–	51,3 (5,7)	2	

Tabelle IV.3: <sup>1</sup>H-NMR-Daten für Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (Lösungsmittel: Aceton-d<sub>6</sub>; Referenz: Tetramethylsilan).

Von der hergestellten Substanz wurde unter Einsatz eines NMR-Großgeräts vom Typ ARX400 (Meßfrequenz: 400 MHz) der Firma Bruker auch noch ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erstellt. Tabelle IV.4 gibt die Meßergebnisse wieder. Durch ein begleitend durchgeführtes DEPT(135)-Experiment [526, 527] wurde die Zuordnung der Meßausschläge erheblich erleichtert. Die erhaltenen Signale und relativen Intensitäten  $I_{rel}$  passen zur Verbindung Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat.

$\delta$ [ppm]	Signal	Signalausschlag DEPT(135)- Experiment	$J$ [Hz]	$I_{rel}$	Zuordnung
33,79	s	negativ	–	1	–CO– <u>CH</u> <sub>2</sub> –
60,28	t	negativ	25,5	1	–CF <sub>2</sub> – <u>CH</u> <sub>2</sub> –
61,02	t	negativ	26,0	1	
61,67	s	positiv	–	1	–CH(SO <sub>3</sub> Na)–
109,11	t (t)	positiv	251,6 (30,7)	2	HF <sub>2</sub> C–
108,1 –114,7	m	–	–	4	HF <sub>2</sub> C– <u>CF</u> <sub>2</sub> – <u>CF</u> <sub>2</sub> –
115,82	t (t)	–	256,3 (31,1)	2	–CF <sub>2</sub> – <u>CF</u> <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –
168,48	s	–	–	1	–CO–
170,67	s	–	–	1	

Tabelle IV.4: <sup>13</sup>C-NMR-Daten für Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (Breitbandentkopplung bezüglich <sup>1</sup>H, jedoch nicht hinsichtlich <sup>19</sup>F; Lösungsmittel: Aceton-d<sub>6</sub>; Referenz: Tetramethylsilan).

Weitere Synthesevorschriften für das Tensid di-HCF<sub>4</sub> wurden von Gol'din [528, 529] und Downer [243] sowie ihren jeweiligen Mitarbeitern veröffentlicht.

#### IV.1.3.3 Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat

Auch das Tensid Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat wurde in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Yoshino [525] und Mitarbeitern dargestellt. Dies geschah durch Studenten des Fortgeschrittenenpraktikums der Organischen Chemie im Wintersemester 1999/2000 an der Universität Regensburg.

Im ersten Schritt der zweistufigen Synthese wurde Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-maleat aus 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluoro-1-decanol und Maleinsäureanhydrid gebildet. Man betrachte diesbezüglich das Reaktionsschema in Abbildung IV.3.

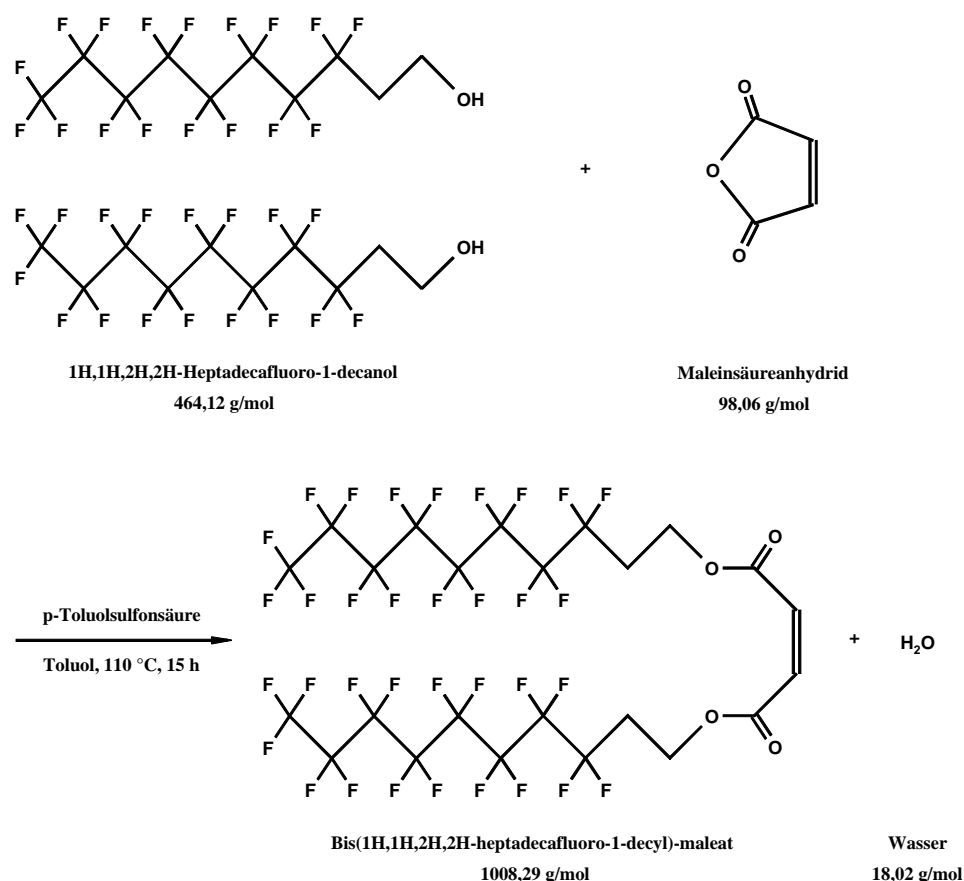


Abbildung IV.3: Synthese von Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-maleat aus 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluoro-1-decanol und Maleinsäureanhydrid [525].

30,2 g (65,1 mmol) 1H,1H,2H,2H-Heptadecafluoro-1-decanol (Firma Fluorochem (Derbyshire, Großbritannien), Art.-Nr.: 7020), 3,10 g (31,6 mmol) Maleinsäureanhydrid (Firma Merck, Art.-Nr.: 800408) und 1,20 g (6,3 mmol) p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (Firma Merck, Art.-Nr.: 814725) als Katalysator wurden zusammen mit 120 mL Toluol (Firma Merck, Art.-Nr.: 818765) in einen Kolben mit aufgesetztem Wasserabscheider gegeben und 15 Stun-

den lang unter Rühren und unter Rückfluß bei einer Siedetemperatur von 110 °C erhitzt. Bis zum Abbruch des Synthesevorganges ließen sich 0,55 mL (97 %) freigesetztes Wasser zur Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Esterbildung aus dem Reaktionssystem entfernen. Nach Abkühlen der Lösung auf ca. 70 °C wurde mit 50 mL Wasser, das in etwa ebenso warm war, ausgeschüttelt, um die p-Toluolsulfonsäure und Reste von Maleinsäureanhydrid aus der Reaktionsmischung zu beseitigen. Danach wurde das Lösungsmittel Toluol mit einem Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck (ca. 70 mbar) abgezogen. Schließlich wurde das leicht gelbliche feste Rohprodukt durch eine Feststoffdestillation im Ölpumpenvakuum (ca. 80 Pa) mit Siedetemperaturen zwischen 100 °C und 120 °C (Lit.: 195 °C bis 197 ° bei 400 Pa [525]) gereinigt. Als Produkt ergab sich ein weiß erscheinender Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 62 °C (Lit.: 62 °C bis 63 °C [525]). Mit einem NMR-Großgerät vom Typ AC-250 (Meßfrequenz: 250 MHz) der Firma Bruker wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Substanz erstellt. Tabelle IV.5 zeigt die Meßergebnisse im Vergleich zu Literaturangaben [525], welche auf einer Untersuchung mit einem NMR-Spektrometer vom Typ JEOL JNR-PX-100 (Meßfrequenz: 100 MHz) beruhen. Man erkennt, daß die Daten sehr gut miteinander übereinstimmen. Die geringfügigen Abweichungen in den chemischen Verschiebungen  $\delta$  und den Kopplungskonstanten  $J$  könnten zum Beispiel auf Konzentrationseffekte und/oder auf die Verwendung unterschiedlicher NMR-Geräte zurückzuführen sein. Durch das Entsprechen der Signalcharakteristik und der relativen Intensitäten  $I_{rel}$  wird bestätigt, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt um Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-maleat handelt. Es wurde eine Ausbeute von 25,5 g (25,3 mmol, 80,0 %; Lit.: 86,8 % [525]) erzielt.

$\delta$ [ppm]		Signal	$J$ [Hz]		$I_{rel}$	Zuordnung
Quelle: diese Arbeit	Quelle: [525]		Quelle: diese Arbeit	Quelle: [525]		
2,63	2,64	t (t)	19,1 (6,3)	18,8 (6,7)	4	–CF <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –
4,46	4,51	t	6,3	6,7	4	–CH <sub>2</sub> –O–
6,38	6,40	s	–	–	2	=CH–

Tabelle IV.5:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-maleat (Lösungsmittel: Tetrahydrofuran- $d_8$ ; Referenz: Tetramethylsilan).

Im zweiten Reaktionsschritt wurde durch Umsetzen von Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-maleat mit einer wäßrigen Natriumhydrogensulfid-Lösung das Tensid Natriumbis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat hergestellt. Man betrachte diesbezüglich das Reaktionsschema in Abbildung IV.4.

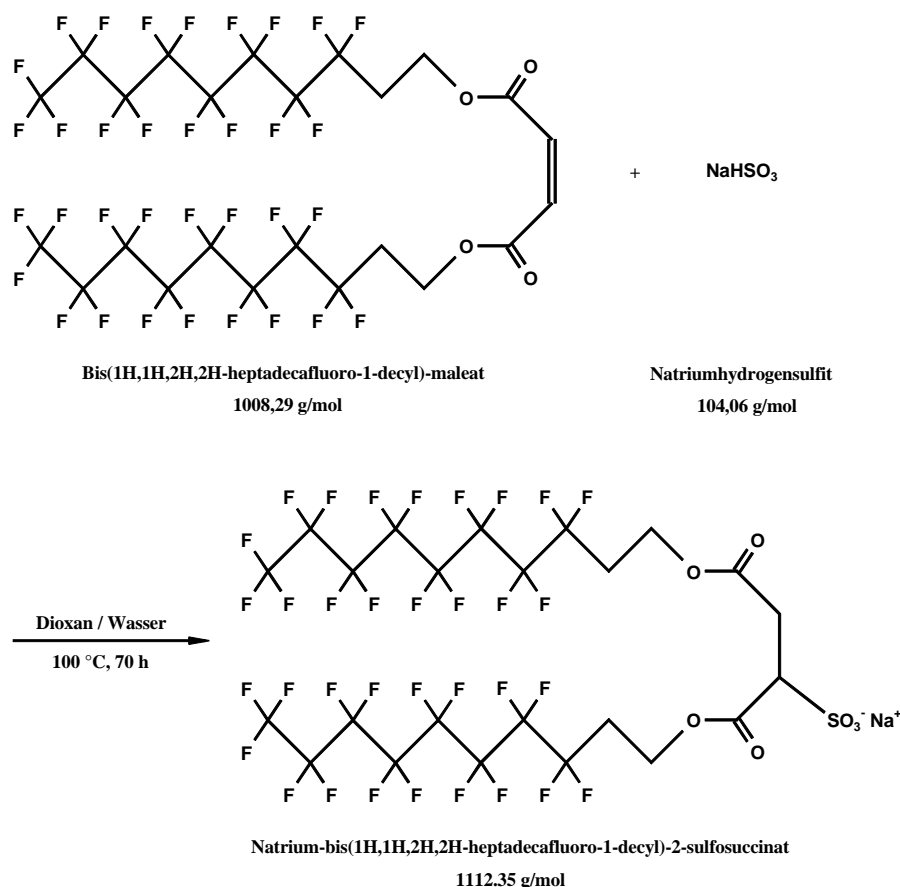


Abbildung IV.4: Synthese von Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat aus Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-maleat und Natriumhydrogensulfit [525].

25,0 g (24,8 mmol) Bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-maleat, 400 mL 1,4-Dioxan (Firma Merck, Art.-Nr.: 818756), 160 mL Wasser und 13,9 mL einer wäßrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung (Firma Fluka, Art.-Nr.: 71670;  $\rho \approx 1,335 \text{ g/mL}$ ) mit einem Gehalt von  $(39 \pm 1)$  Gew.-% ( $\text{NaHSO}_3$ : 69,5 mmol) wurden zusammen in einen Kolben gegeben und 70 Stunden lang unter Rühren und unter Rückfluß bei einer Siedetemperatur von 100 °C erhitzt. Nach Abbruch der Reaktion wurde die nur wenig abgekühlte Mischung, in welcher sich ein weiß aussehender Feststoff abgeschieden hatte, über einem Büchnertrichter abgesaugt. Anschließend wurde mit 150 mL heißem Dioxan (ca. 50 °C) nachgewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde der erhaltene Feststoff mittels Ultraschall in 100 mL Wasser suspendiert und daraufhin durch Zentrifugieren (3900 U/min, 5 h) und Dekantieren wieder zurückgewonnen. Zuletzt wurde die Substanz drei Tage lang bei einer Temperatur von ca. 60 °C in einem Thermostatschrank getrocknet. Der hergestellte weiß aussehende pulverige Feststoff besitzt die Eigenschaften, daß er sich bei einer Temperatur von ca. 205 °C zersetzt und daß er in Wasser stark schäumend wirkt. Durch ein NMR-Großgerät vom Typ ARX400 (Meßfrequenz: 400 MHz) der Firma Bruker wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Substanz erstellt. In Tabelle VI.6 sind die gemessenen Daten einschlägigen Literaturangaben [525] gegenübergestellt. Letztere beruhen auf einer Untersuchung mit einem NMR-Spektrometer vom Typ JEOL JNR-PX-100 (Meßfrequenz: 100 MHz). Die hier neu präsentierten Daten wurden aus einem wesentlich besser aufgelösten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ausgelesen. Der direkte Vergleich mit den Literaturangaben ist folglich wegen unterschiedlich vorliegender Signalcharakteristiken etwas erschwert. Im neu erstellten Spektrum waren die drei Dubletts von Dubletts des AMX-

Systems [526, 527] von Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat klar ausgebildet. Außerdem kam durch gut auswertbare Signale die Unterschiedlichkeit der chemisch nicht äquivalenten Protonen in den zu den Sauerstoffatomen benachbarten Methylengruppen der beiden hydrophoben Tensidketten zum Ausdruck. In dem Spektrum, das den Literaturangaben zugrunde lag, waren diese Feinheiten offenbar wegen einer weniger hohen Auflösung aufgrund der niedrigeren Meßfrequenz des eingesetzten NMR-Gerätes nicht erkennbar. Ursachen für die geringen bis etwas größeren Abweichungen der chemischen Verschiebungen  $\delta$  könnten Konzentrationseffekte und/oder die Unterschiedlichkeit der verwendeten Spektrometer sein. Die Charakteristiken und die relativen Intensitäten  $I_{rel}$  der Signale in dem erstellten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigen, daß es sich bei der hergestellten Substanz um das gewünschte Produkt Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat handelt. Es wurde eine Ausbeute von 17,9 g (16,1 mmol, 64,9 %; Lit.: 86,0 % [525]) erzielt.

$\delta$ [ppm]		Signal	$J$ [Hz]		$I_{rel}$	Zuordnung
Quelle: diese Arbeit	Quelle: [525]		Quelle: diese Arbeit	Quelle: [525]		
2,62	–	m	–	–	4	–CF <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –
–	2,51	t (m)	–	17,7	4	
3,43	–	d (d)	17,7 (5,4)	–	1	–CO–CH <sub>2</sub> –
3,48	–	d (d)	17,7 (9,1)	–	1	
–	3,36	breit	–	–	2	
4,60	–	t	6,2	–	2	–CH <sub>2</sub> –O–
4,66	–	t	5,8	–	2	
4,71	–	d (d)	9,1 (5,4)	–	1	–CH(SO <sub>3</sub> Na)–
–	4,50	m	–	–	5	–CH <sub>2</sub> –O– –CH(SO <sub>3</sub> Na)–

Tabelle IV.6:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat (Lösungsmittel: Trifluoressigsäure-d; Referenz: Tetramethylsilan).

Von der hergestellten Substanz wurde unter Einsatz eines NMR-Großgeräts vom Typ ARX400 (Meßfrequenz: 400 MHz) der Firma Bruker auch noch ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erstellt. Tabelle IV.7 gibt die Meßergebnisse wieder. Durch ein begleitend durchgeführtes DEPT(135)-Experiment [526, 527] wurde die Zuordnung der Meßausschläge erheblich erleichtert. Die erhaltenen Signale und relativen Intensitäten  $I_{rel}$  passen zur Verbindung Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat.



$\delta$ [ppm]	Signal	Signalausschlag DEPT(135)- Experiment	$J$ [Hz]	$I_{rel}$	Zuordnung
32,2	t	negativ	22	1	–CF <sub>2</sub> –CH <sub>2</sub> –
32,4	t	negativ	22	1	
35,28	s	negativ	–	1	–CO–CH <sub>2</sub> –
61,44	s	negativ	–	1	–CH <sub>2</sub> –O–
62,30	s	negativ	–	1	
64,39	s	positiv	–	1	–CH(SO <sub>3</sub> Na)–
107,9 – 124,6	m	–	–	16	F <sub>3</sub> C(CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> –
171,26	s	–	–	1	–CO–
175,29	s	–	–	1	

Tabelle IV.7: <sup>13</sup>C-NMR-Daten für Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat (Breitbandentkopplung bezüglich <sup>1</sup>H, jedoch nicht hinsichtlich <sup>19</sup>F; Lösungsmittel: Trifluoressigsäure-d; Referenz: Tetramethylsilan).

#### IV.1.3.4 Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat

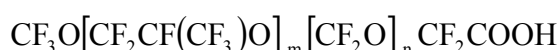
Die Firma Ausimont S.p.A.<sup>59</sup> (Bollate, Italien; Deutsche Vertretung: Ausimont (Deutschland) GmbH<sup>60</sup> (Bitterfeld)) stellt durch ein Verfahren, das auf einer Photooxidation (siehe auch Punkt II.4.4) von fluorierten Substanzen wie Hexafluorpropylen und Tetrafluoroethylen beruht, verschiedene Perfluoropolyether-Produkte her. Dazu gehören die Erzeugnisse der Reihen Galden<sup>®</sup>, Fomblin<sup>®</sup> und Fluorolink<sup>®</sup>. Die fluorierten Flüssigpolymere werden durch ihr Siedeverhalten und ihre Zusammensetzung unterschieden. Die Galden<sup>®</sup>- und Fomblin<sup>®</sup>-Produkte sind ausschließlich aus Kohlenstoff-, Fluor-, Sauerstoff- und mitunter wenigen Wasserstoffatomen aufgebaut. Erzeugnisse, die zur Reihe Fluorolink<sup>®</sup> gehören, sind Perfluoropolyether, die durchwegs an den endständigen Positionen funktionelle Gruppen tragen und die an diesen Stellen auch andere Atome wie zum Beispiel Chloratome enthalten können. Die Produkte der Reihe Galden<sup>®</sup> unterscheiden sich von denen der Fomblin<sup>®</sup>-Serie dadurch, daß sie unter Normaldruck destilliert werden können. Bei Temperaturen, die höher als ca. 300 °C sind, zersetzen sich die Perfluoropolyether unter Bildung von giftigem Difluorphosgen. Die Flüssigpolymere, welche deswegen unter vermindertem Druck destilliert werden müssen, werden in die Fomblin<sup>®</sup>-Reihe eingestuft. Die Molekulargewichte der Galden<sup>®</sup>- und Fomblin<sup>®</sup>-Produkte liegen zwischen 300 g/mol und 1600 g/mol bzw. 1200 g/mol und 14000 g/mol. Es gibt eine Vielzahl von Anwendungen für die Perfluoropolyether-Erzeugnisse. Sie ergeben sich zum Beispiel aus der hohen Beständigkeit gegen reaktive Chemikalien, einem geringen Gesundheitsgefährdungspotential, einer guten Umweltverträglichkeit, einer hervorragenden Materialverträglichkeit, der relativ hohen Temperaturbeständigkeit, einem exzellenten Wärmeübertragungskoeffizienten, einem guten Benetzungsverhalten, vorteilhaften Schmiereigenschaften und einem günstigen Dielektrizitätsverhalten dieser Produkte. Galden<sup>®</sup> wird als Imprägnierschmierstoff für elektromechanische Kontakte, als Badflüssigkeit in Thermostaten, als Druckmeß- und Übertragungsflüssigkeit, als Dämpfungsfllüssigkeit in Instru-

<sup>59</sup> <http://www.ausimont.it>

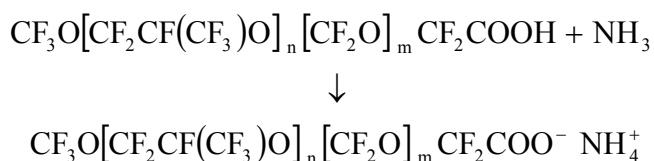
<sup>60</sup> <http://www.ausimont.de>

menten und als Kapillarflüssigkeit für Transmitter eingesetzt. Als Wärmeübertragungsmedium in industriellen Heiz- und Kühlsystemen dient Galden<sup>®</sup> HT, als Inertflüssigkeit beim Dampfphasen-Reflow-Lötverfahren Galden<sup>®</sup> LS, als Medium für Kondensationserhitzer zum Härten, Polymerisieren und Vulkanisieren Galden<sup>®</sup> HS, als Inertflüssigkeit und Wärmeübertragungsmedium in der Dichtheits- und Temperaturschockprüfung elektronischer Bauteile Galden<sup>®</sup> D und als Reinigungs- und Entwässerungsmedium in der Elektronik und der Feinmechanik Galden<sup>®</sup> SV. Fomblin<sup>®</sup> Y, Fomblin<sup>®</sup> Z und Fomblin<sup>®</sup> M werden zur Schmierung, Dichtung sowie Kraft- und Wärmeübertragung bei elektronischen und elektromechanischen Komponenten (z. B. Diskettenlaufwerke) verwendet. Fomblin<sup>®</sup> Y L-VAC und Fomblin<sup>®</sup> Y H-VAC wurden für die Schmierung von Vakuumpumpen entwickelt. Speziell für die Dichtung von Kompressoren sind Fomblin<sup>®</sup> Y LC und Fomblin<sup>®</sup> Y H-LOX geeignet. Die Fluorolink<sup>®</sup>-Erzeugnisse sind wegen ihrer terminalen funktionellen Gruppen vor allem für Anwendungen interessant, in denen Reaktionen oder Wechselwirkungen mit anderen Polymeren und mit verschiedentlichen Substraten von Bedeutung sind. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen ist es von Interesse, Perfluoropolyether-Flüssigpolymere nach ihrem Gebrauch zu recyceln. Die Firma UMEX GmbH<sup>61</sup> (Erfurt) betreibt die Regeneration dieser Stoffe im kommerziellen Rahmen. Routinemäßig werden zum Beispiel Fomblin<sup>®</sup>-Materialien von anorganischen und organischen Verunreinigungen befreit. Grundsätzlich ist die Firma UMEX GmbH aber auch in der Lage, Galden<sup>®</sup>- und Fluorolink<sup>®</sup>-Flüssigpolymere wiederaufzuarbeiten [530].

Für die Herstellung der Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Substanz, welche in mehreren in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten zum Einsatz kam, wurde das Produkt Galden<sup>®</sup> MF 300 (Art.-Nr.: 304100) [531, 532] der Firma Ausimont verwendet. Es handelt sich dabei um eine farblose, wasserklare und schwere Flüssigkeit, welche bei 20 °C eine Dichte von 1,79 g/cm<sup>3</sup>, einen Dampfdruck von weniger als 1,33 kPa und eine Viskosität von 11 cST aufweist. Bei einer Temperatur von – 63 °C liegt ein Stockpunkt vor. Galden<sup>®</sup> MF 300 besteht aus Perfluoropolyether-Polymermolekülen mit unterschiedlichen Kettenlängen, welche jeweils monofunktionell in terminaler Position mit einer Carbonsäuregruppe ausgestattet sind. Es liegt also keine reine chemische Verbindung vor, sondern es handelt sich um ein Polymerengemisch. Durch die nachstehende Formel lassen sich die verschiedenen Moleküle beschreiben:



Die m- und n-Glieder der Perfluoropolyetherketten folgen in statistischer Reihenfolge aufeinander ab. Hauptsächlich bestehen die Polymermoleküle aus m-Anteilen. Bedingt durch den Herstellungsprozeß sind jedoch hin und wieder auch n-Glieder eingebaut. Das Verhältnis  $m/n$  der Molekülanteile beträgt  $30 \pm 10$ . Die Molekülmassen der Perfluoropolyetherketten liegen zwischen 600 g/mol und 700 g/mol, während das mittlere Molekulargewicht 624 g/mol beträgt. Durch Umsetzen von Galden<sup>®</sup> MF 300 mit überschüssigem Ammoniak läßt sich das korrespondierende Ammoniumcarboxylat-Material erzeugen.



<sup>61</sup> <http://www.umex.de>

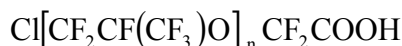
In der Literatur [227-232, 234, 236, 255, 370] ist die Bildung ähnlicher Stoffe nach diesem Konzept vielfach beschrieben.

Die Herstellung der verwendeten Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Substanz erfolgte jeweils in kleinen Mengen nach folgender Vorgehensweise: In einem 100 mL-Erlenmeyerkolben mit Schliff (NS 29), der einen kraftvollen BOLA-Power-Magnetührstab (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) enthielt, wurden 5 mL (8,95 g) Galden<sup>®</sup> MF 300 vorgelegt. Unter Rühren mittels eines gewöhnlichen Magnetührers wurden dann ca. 3 mL (2,64 g) einer 32 %igen wäßrigen Ammoniaklösung (Firma Merck: Art.-Nr.: 105426) langsam zugetropft. Während dieses Vorgangs wurde der Inhalt des Glasgefäßes immer zähflüssiger. Schließlich lag eine weiß erscheinende wachsige Substanz vor, in welcher sich der starke Magnetührstab nicht mehr drehen konnte. Anschließend wurde der Erlenmeyerkolben zum Zwecke der Entfernung von Wasser und überschüssigem Ammoniak unverschlossen in einen Thermostaten-schrank gestellt, der auf eine Temperatur von ca. 60 °C eingestellt war, und dort zwei Tage lang belassen. In der Wärme lag das Präparat in flüssiger Form vor. Nach dem Herausnehmen des Erlenmeyerkolbens aus dem Thermostaten-schrank wurde trockener Stickstoff in den Gasraum des Gefäßes eingeleitet. Anschließend wurde das Behältnis mit einem gefetteten Stopfen luftdicht verschlossen. Bei Raumtemperatur zeigte sich die gebildete Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Substanz, die ein mittleres Molekulargewicht von 641 g/mol hat, als farblos bis weißlich aussehender wachsiger Stoff. Das Material ist in Wasser, Methanol und Aceton löslich, so wie dies für ähnliche Perfluoropolyetherammoniumcarboxylate auch von Caporiccio [226] und Mitarbeitern festgestellt wurde. Weil es hygroskopisch ist, wurde auf eine Lagerung unter ständigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit geachtet. Jede Substanzentnahme aus dem Glasgefäß erfolgte unter gleichzeitigem Einleiten von trockenem Stickstoff.

Der Restwassergehalt des angefertigten Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Materials erfolgte durch Karl Fischer-Titrationen [533] unter Benützung einer Meßanordnung der Firma ABIMED Analysen-Technik GmbH (Düsseldorf) vom Typ CA-02 [536]. Es wurde folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurde der Wasseranteil von Methanol (Firma Merck, Art.-Nr.: 106009) bestimmt, welches zuvor über einen Zeitraum von mehreren Tagen hinweg mit Hilfe von Molekularsieb-Kügelchen (Firma Merck, Art.-Nr.: 105704) mit einem Porendurchmesser von 0,3 nm getrocknet worden war. Ungefähr 50 ppm Wasser waren ein typisches Resultat. Hierauf wurde eine genau abgewogene Menge der Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Substanz in einem bestimmten Volumen des trockenen Methanols ( $\rho_{H_3COH} = 0,79 \text{ g/mL}$ ) in einem luftdicht verschließbaren Gläschen gelöst (z. B. 2,5 g PFPE-COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in 15 mL H<sub>3</sub>COH). Mehrmalige Messungen mit anschließender Mittelwertsbildung ergaben typischerweise einen Anteil von Wasser an der Lösung von ca. 390 ppm bis ca. 500 ppm. Nach Abziehen der durch Methanol eingebrachten Feuchtigkeit ließ sich daraus auf Wassergehalte der hergestellten Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Substanzen zwischen 0,20 Gew.-% und 0,26 Gew.-% schließen. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten. Den Wassergehalt vergleichbarer Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Substanzen bestimmten Chittofrati [230], Holmes [370] und Zielinski [234] sowie ihre jeweiligen Mitarbeiter zu 0,28 Gew.-%, 0,2 Gew.-% bzw. 0,15 Gew.-%. Eine Arbeitsgruppe um Martini [227] gibt einen besonders hohen Wert von 2,25 Gew.-% an. Dies liegt jedoch daran, daß die Forscher die Wassergehaltsbestimmung an einem noch nicht getrockneten Rohprodukt vornahmen. Bei allen in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchen, in denen die aus Galden<sup>®</sup> MF 300 hergestellte Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Substanz verwendet wurde, wird die durch das Surfactantmaterial in den Druckbehälter eingeführte Menge an Wasser mit ihrer Auswirkung auf den  $W_0$ - und den  $W_0^{korr}$ -Wert des mizellären w/c-Systems berücksichtigt.

Die Verwendung der Substanz Galden<sup>®</sup> MF 300 zur Herstellung des Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Materials bringt für eventuell gewünschte zukünftige Arbeiten

damit das Problem mit sich, daß sie durch die Firma Ausimont nicht mehr hergestellt wird. Nach dem Verbrauch des noch vorhandenen Restbestands ist also ein Erforschen identischer Systeme mit erheblichen Schwierigkeiten hinsichtlich der Tensidbeschaffung verbunden. Als ähnlicher Ersatzstoff für Galden<sup>®</sup> MF 300 kann jedoch das Produkt Fluorolink<sup>®</sup> 7004 (Art.-Nr.: 303009) [534, 535] der Firma Ausimont dienen. Es handelt sich dabei um ein Gemisch unterschiedlich langer Perfluoropolyether-Polymerketten, welche an den endständigen Positionen jeweils eine Carbonsäuregruppe und gegenüberliegend ein Chloratom tragen.



Fluorolink<sup>®</sup> 7004 ist eine leicht gelbliche, klare und schwere Flüssigkeit, deren Dichte bei 20 °C 1,80 g/mL beträgt und die unter Normaldruck zwischen 200 °C und 220 °C siedet. Die Molekülmassen der Perfluoropolyetherketten liegen zwischen 400 g/mol und 800 g/mol, während das mittlere Molekulargewicht 600 g/mol beträgt. In analoger Weise, wie oben für Galden<sup>®</sup> MF 300 beschrieben, läßt sich Fluorolink<sup>®</sup> 7004 zum korrespondierenden Ammoniumcarboxylat umsetzen. Die entstehende Substanz ist ein weiß aussehender Feststoff, der durch einen Schmelzbereich zwischen 60 °C und 65 °C charakterisiert ist und der keine merkliche Hygroskopizität aufweist. Auch mit diesem Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Material ist es möglich, mizelläre Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid auszubilden. Durch Ch. Blattner [430] wurden bereits erste erfolgreiche Experimente damit unter Benützung der errichteten Apparatur durchgeführt.

#### IV.1.4 Puffer

In den durchgeführten Experimenten in mizellären Systemen in komprimiertem Kohlendioxid kamen als Puffersubstanzen Natriumdihydrogenphosphat-Monohydrat (Firma Merck, Art.-Nr.: 106346), *di*-Natriumhydrogenphosphat-Dihydrat (Firma Merck, Art.-Nr.: 106580) und das Natriumsalz der 2-(N-Morpholino)-ethansulfonsäure (Firma Sigma (Deisenhofen), Art.-Nr.: M3885, Kurzbezeichnung: MES) zum Einsatz. Die Stoffe wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

In außerdem vorgenommenen Becherglas-Versuchen wurden gebrauchsfertige Pufferlösungen der Firma Merck mit den eingestellten pH-Werten **4,00** (Art.-Nr.: 1.09435; 1 Liter Wasser enthält: 11,768 g (56 mmol) Citronensäure-Monohydrat, 4,480 g (112 mmol) NaOH und 1,604 g (44,0 mmol) HCl), **5,00** (Art.-Nr.: 1.09436; 1 Liter Wasser enthält: 20,256 g (96,4 mmol) Citronensäure-Monohydrat und 7,840 g (196 mmol) NaOH), **6,00** (Art.-Nr.: 1.09437; 1 Liter Wasser enthält: 12,526 g (59,6 mmol) Citronensäure-Monohydrat und 6,320 g (158 mmol) NaOH) und **8,00** (Art.-Nr.: 1.09460; 1 Liter Wasser enthält: 6,928 g (112 mmol) Borsäure und 2,234 g (55,9 mmol) NaOH) verwendet [537].

#### IV.1.5 Enzyme

In den in dieser Arbeit beschriebenen Enzymversuchen wurde mit einer Vielzahl von Lipasen (EC 3.1.1.3) experimentiert, die überwiegend von der Firma Fluka bezogen wurden. Die betreffenden Lipasen hatten folgende Ursprünge: *Schweinepankreas* (Art.-Nr.: 62300, ~ 20 U/mg), *Weizenkeime* (Art.-Nr.: 62306, ~ 0,1 U/mg), *Aspergillus niger* (Art.-Nr.: 62294, ~ 1 U/mg), *Rhizopus arrhizus* (Art.-Nr.: 62305, 2 U/g), *Rhizopus niveus* (Art.-Nr.: 62310, 2,5 U/g), *Candida cylindracea* (Art.-Nr.: 62316, ~ 2 U/mg), *Candida antarctica* (Art.-Nr.: 62299, ~ 9 U/mg), *Mucor miehei* (Art.-Nr.: 62298, ~ 2 U/mg), *Pseudomonas fluorescens*

(Art.-Nr.: 62312, ~ 3500 U/mg), *Pseudomonas cepacia* (Art.-Nr.: 62309, ~ 50 U/mg), *Aspergillus oryzae* (Art.-Nr.: 62285, ~ 16 U/mg), *Mucor javanicus* (Art.-Nr.: 62304, 5 U/g), *Penicillium roqueforti* (Art.-Nr.: 62308, 2 U/g), *Candida lipolytica* (Art.-Nr.: 62303, 1 U/g), *Rhizomucor miehei* (Art.-Nr.: 62291, ~ 0,5 U/mg), *Chromobacterium viscosum* (Art.-Nr.: 62333, Lipoprotein-Lipase, 1300 U/mg), *Pseudomonas sp.* (Art.-Nr.: 62335, Lipoprotein-Lipase, ~ 1500 U/mg) und *Pseudomonas sp. Typ B* (Art.-Nr.: 62336, Lipoprotein-Lipase, ~ 160 U/mg). Zusätzlich kam eine Lipase aus *Candida rugosa* (Art.-Nr.: L8525, 100000 U/mg bis 400000 U/mg) von der Firma Sigma zum Einsatz. Außerdem wurde auch  $\alpha$ -Chymotrypsin (EC 3.4.21.1) aus *Rinderpankreas* (Art.-Nr.: 102307, 350 U/mg) von der Firma Merck verwendet.

#### IV.1.6 Enzymsubstrate

Um als Substrate für die angeschafften Enzyme zu dienen, wurden die Esterverbindungen p-Nitrophenylpalmitat, o-Nitrophenylpalmitat, 2,4-Dinitrophenylpalmitat, 2,4-Dinitronaphthylpalmitat und Pikrylacetat hergestellt. Des weiteren waren Palmitinsäure und o-Nitrophenol für diesen Zweck vorgesehen.

##### IV.1.6.1 p-Nitrophenylpalmitat

Die Esterverbindung p-Nitrophenylpalmitat ist eine literaturbekannte Substanz, für die es verschiedene Synthesenanleitungen [538-541] gibt. Unter Aufgreifen verschiedener Anregungen daraus wurde der Stoff nach einer Vorgehensweise hergestellt, die im Folgenden beschrieben wird. Parallel zu den Ausführungen betrachte man Abbildung IV.5.

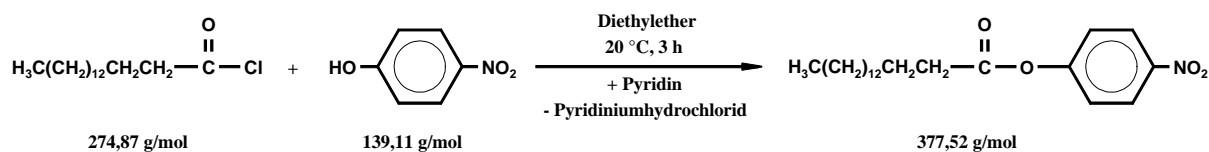


Abbildung IV.5: Synthese von p-Nitrophenylpalmitat aus Palmitoylchlorid und p-Nitrophenol.

Zu einer vorgelegten Suspension von 1,39 g (10,0 mmol) p-Nitrophenol (Firma Merck-Schuchardt, Art.-Nr.: 820896) und 0,85 mL (10,6 mmol,  $\rho = 0,983 \text{ g/mL}$ ,  $M = 79,10 \text{ g/mol}$ ) Pyridin (Firma Merck, Art.-Nr.: 107462) in 100 mL Diethylether (Firma Merck, Art.-Nr.: 100921), welcher zuvor mehrere Tage lang über Molekularsieb-Kügelchen (Firma Merck, Art.-Nr.: 105708) mit einem Porendurchmesser von 0,4 nm getrocknet worden war, wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten hinweg unter Rühren eine Lösung von 3,05 mL (10,1 mmol,  $\rho = 0,91 \text{ g/mL}$ ) Palmitoylchlorid (Firma Merck, Art.-Nr.: 800510) in 100 mL Diethylether (idem) bei einer Temperatur von ca. 20 °C zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde anschließend noch 3 Stunden lang gerührt. Danach wurde das ausgefallene Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert. Um Reste von Pyridin zu beseitigen, wurde daraufhin die Etherphase mit 200 mL 1n HCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach Abtrennen des Wassers wurde das organische Lösungsmittel abdestilliert. Eine Umkristallisation des erhaltenen Rohprodukts erfolgte aus Methanol. Die Beseitigung letzter Lösungsmittelreste geschah durch Ab-

saugen mit einer Ölpumpe. Es wurde ein weißer pulveriger Feststoff gewonnen, der einen Schmelzpunkt von 62,5 °C aufwies. In der Literatur wird diese substanzspezifische Größe für p-Nitrophenylpalmitat mit Werten zwischen 58,5 °C [539] und 67 °C [538] angegeben. Durch ein NMR-Großgerät vom Typ AC-250 (Meßfrequenz: 250 MHz) der Firma Bruker wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Substanz erstellt. In Tabelle IV.8 sind die gemessenen Daten einschlägigen Literaturangaben [538, 539] gegenübergestellt. Letztere beruhen auf Untersuchungen mit NMR-Spektrometern vom Typ JEOL MH 100 (Meßfrequenz: 100 MHz) [538] bzw. Hitachi R-600L (Meßfrequenz: 60 MHz). Man stellt fest, daß die gemessenen Daten sehr gut mit den Literaturangaben übereinstimmen. An den Dublett-Signalen für die aromatischen Protonen ließ sich aufgrund der besseren Auflösung wegen der höheren Meßfrequenz des verwendeten NMR-Geräts zudem erkennen, daß noch weitere Kopplungen bestehen. Ursachen für die geringfügigen Abweichungen der chemischen Verschiebungen  $\delta$  und der Kopplungskonstanten  $J$  könnten Konzentrationseffekte und/oder die Unterschiedlichkeit der verwendeten Spektrometer sein. Die Charakteristiken und die relativen Intensitäten  $I_{rel}$  der Signale in dem erstellten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sowie die Übereinstimmung der Daten mit den Literaturangaben bestätigen, daß es sich bei der hergestellten Substanz um das gewünschte Produkt p-Nitrophenylpalmitat handelt. Die Ausbeute betrug 2,6 g (6,9 mmol, 68,9 %). Ohashi [539], Plusquellec [538] und Wynn [540] sowie ihre jeweiligen Mitarbeiter erzielten nach ihren Synthesemethoden Produktgewinne von 93 %, 82 % bzw. 61 % des theoretischen Wertes.

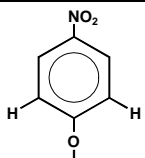
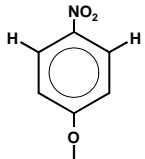
$\delta$ [ppm]			Signal	$J$ [Hz]			$I_{rel}$	Zuordnung
Quelle: diese Arbeit	Quelle: [538]	Quelle: [539]		Quelle: diese Arbeit	Quelle: [538]	Quelle: [539]		
0,88	0,88	0,88	t	6,6	–	6,9	3	$\text{H}_3\text{C}-$
1,27	1,26	–	m	–	–	–	24	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{12}-$
1,76	1,74	–	m	–	–	–	2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-$
–	–	1,0 – 2,0	m	–	–	–	26	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{12}-$ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-$
2,60	2,58	2,6	t	7,5	–	7,0	2	$-\text{CH}_2-\text{CO}-$
7,27	–	–	d (m)	9,9	–	–	2	
–	7,26	7,25	d	–	10	7,0	2	
8,27	–	–	d (m)	9,9	–	–	2	
–	8,24	8,26	d	–	10	7,0	2	

Tabelle IV.8:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für p-Nitrophenylpalmitat (Lösungsmittel: Chloroform-d; Referenz: Tetramethylsilan).

## IV.1.6.2 o-Nitrophenylpalmitat

Die Esterverbindung o-Nitrophenylpalmitat ist eine Substanz, die in der Literatur erst sehr wenig beschrieben ist. Es scheint bisher nur eine Syntheseanleitung zu geben, die in einer Veröffentlichung von Auwers [542] enthalten ist. Die Herstellung der Substanz für die vorliegende Arbeit erfolgte jedoch nicht danach, sondern in Analogie zur zuvor beschriebenen Synthese von p-Nitrophenylpalmitat (siehe Punkt IV.1.6.1). Parallel zu den folgenden Ausführungen betrachte man Abbildung IV.6.

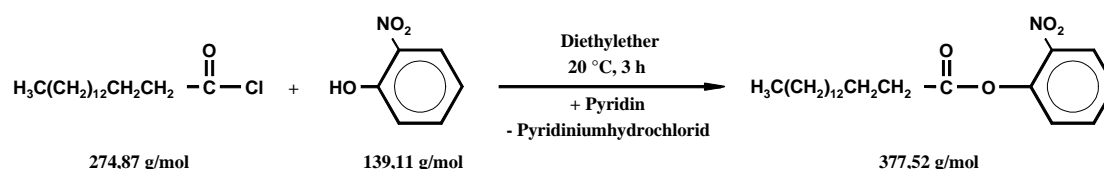


Abbildung IV.6: Synthese von o-Nitrophenylpalmitat aus Palmitoylchlorid und o-Nitrophenol.

Zu einer vorgelegten Suspension von 2,78 g (20,0 mmol) o-Nitrophenol (Firma Sigma-Aldrich, Art.-Nr.: N1,970-2) und 1,70 mL (21,1 mmol,  $\rho = 0,983 \text{ g/mL}$ ,  $M = 79,10 \text{ g/mol}$ ) Pyridin (Firma Merck, Art.-Nr.: 107462) in 100 mL Diethylether (Firma Merck, Art.-Nr.: 100921), welcher zuvor mehrere Tage lang über Molekularsieb-Kügelchen (Firma Merck, Art.-Nr.: 105708) mit einem Porendurchmesser von 0,4 nm getrocknet worden war, wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten hinweg unter Rühren eine Lösung von 6,05 mL (20,0 mmol,  $\rho = 0,91 \text{ g/mL}$ ) Palmitoylchlorid (Firma Merck, Art.-Nr.: 800510) in 100 mL Diethylether (idem) bei einer Temperatur von ca. 20 °C zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde anschließend noch 3 Stunden lang gerührt. Danach wurde das ausgefallene Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert. Um Reste von Pyridin zu beseitigen, wurde daraufhin die Etherphase mit 200 mL 1n HCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach Abtrennen des Wassers wurde das organische Lösungsmittel abdestilliert. Eine Umkristallisation des erhaltenen Rohprodukts erfolgte aus einer Methanol/Diethylether-Mischung. Die Beseitigung letzter Lösungsmittelreste geschah durch Absaugen mit einer Ölpumpe. Es wurde ein weißer pulveriger Feststoff gewonnen, der einen Schmelzpunkt von 51,5 °C aufwies. In der Veröffentlichung von Auwers [542] wird diese substanzspezifische Größe für o-Nitrophenylpalmitat zu 51 °C bis 52 °C angegeben. Durch ein NMR-Großgerät vom Typ AC-250 (Meßfrequenz: 250 MHz) der Firma Bruker wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Substanz erstellt. Tabelle IV.9 gibt die Meßergebnisse wieder. Die Charakteristiken und die relativen Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  der Signale in dem erstellten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigen, daß es sich bei der hergestellten Substanz um das gewünschte Produkt o-Nitrophenylpalmitat handelt. Die Ausbeute betrug 5,8 g (15,4 mmol, 76,8 %).

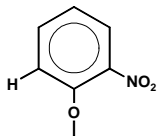
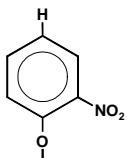
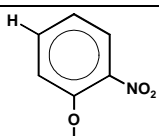
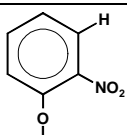
$\delta$ [ppm]	Signal	$J$ [Hz]	$I_{rel}$	Zuordnung
0,88	t	6,6	3	H <sub>3</sub> C–
1,27	m	–	24	H <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> –
1,77	m	–	2	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –CO–
2,64	t	7,6	2	–CH <sub>2</sub> –CO–
7,23	d (d)	8,1 (1,4)	1	
7,39	d (d (d))	8,2 (7,5 (1,4))	1	
7,65	d (d (d))	8,1 (7,5 (1,7))	1	
8,09	d (d)	8,2 (1,7)	1	

Tabelle IV.9: <sup>1</sup>H-NMR-Daten für o-Nitrophenylpalmitat (Lösungsmittel: Chloroform-d; Referenz: Tetramethylsilan).

#### IV.1.6.3 2,4-Dinitrophenylpalmitat

Die Esterverbindung 2,4-Dinitrophenylpalmitat scheint eine Substanz zu sein, die bislang noch nicht literaturbekannt ist. Sie wurde ähnlich wie die Stoffe p-Nitrophenylpalmitat und o-Nitrophenylpalmitat hergestellt (siehe die Punkte IV.1.6.1 und IV.1.6.2). Parallel zu den folgenden Ausführungen betrachte man Abbildung IV.7.

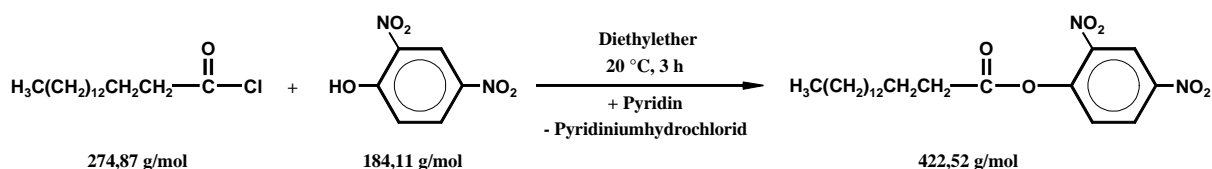


Abbildung IV.7: Synthese von 2,4-Dinitrophenylpalmitat aus Palmitoylchlorid und 2,4-Dinitrophenol.

Zu einer vorgelegten Suspension von 3,68 g (20,0 mmol) 2,4-Dinitrophenol (Firma Fluka, Art.-Nr.: 42160) und 1,65 mL (20,5 mmol,  $\rho = 0,983 \text{ g/mL}$ ,  $M = 79,10 \text{ g/mol}$ ) Pyridin (Firma Merck, Art.-Nr.: 107462) in 100 mL Diethylether (Firma Merck, Art.-Nr.: 100921),



welcher zuvor mehrere Tage lang über Molekularsieb-Kügelchen (Firma Merck, Art.-Nr.: 105708) mit einem Porendurchmesser von 0,4 nm getrocknet worden war, wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten hinweg unter Rühren eine Lösung von 6,05 mL (20,0 mmol,  $\rho = 0,91 \text{ g/mL}$ ) Palmitoylchlorid (Firma Merck, Art.-Nr.: 800510) in 100 mL Diethylether (idem) bei einer Temperatur von ca. 20 °C zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde anschließend noch 3 Stunden lang gerührt. Danach wurde das ausgefallene Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert. Um Reste von Pyridin zu beseitigen, wurde daraufhin die Etherphase mit 200 mL 1n HCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach Abtrennen des Wassers wurde das organische Lösungsmittel durch eine Destillation entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert. Die Beseitigung letzter Lösungsmittelreste geschah durch Absaugen mit einer Ölpumpe. Es wurde ein weißer pulveriger Feststoff gewonnen, der einen Schmelzpunkt von 53,5 °C aufwies. Durch ein NMR-Großgerät vom Typ AC-250 (Meßfrequenz: 250 MHz) der Firma Bruker wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Substanz erstellt. Tabelle IV.10 gibt die Meßergebnisse wieder. Die Charakteristiken und die relativen Intensitäten  $I_{rel}$  der Signale in dem erstellten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bestätigen, daß es sich bei der hergestellten Substanz um das gewünschte Produkt 2,4-Dinitrophenylpalmitat handelt. Die Ausbeute betrug 6,0 g (14,2 mmol, 71,0 %).

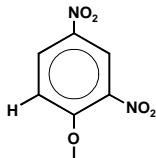
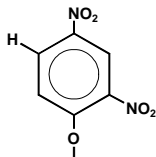
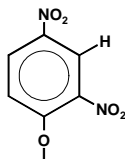
$\delta \text{ [ppm]}$	Signal	$J \text{ [Hz]}$	$I_{rel}$	Zuordnung
0,88	t	6,6	3	$\text{H}_3\text{C}-$
1,27	m	—	24	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{12}-$
1,77	m	—	2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-$
2,68	t	7,5	2	$-\text{CH}_2-\text{CO}-$
7,47	d	8,9	1	
8,51	d (d)	8,9 (2,7)	1	
8,95	d	2,7	1	

Tabelle IV.10:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für 2,4-Dinitrophenylpalmitat (Lösungsmittel: Chloroform-d; Referenz: Tetramethylsilan).

## IV.1.6.4 2,4-Dinitronaphthylpalmitat

Auch die Esterverbindung 2,4-Dinitronaphthylpalmitat scheint nicht literaturbekannt zu sein. Sie wurde ähnlich wie die Stoffe p-Nitrophenylpalmitat, o-Nitrophenylpalmitat und 2,4-Dinitrophenylpalmitat hergestellt (siehe die Punkte IV.1.6.1, IV.1.6.2 und IV.1.6.3). Parallel zu den folgenden Ausführungen betrachte man Abbildung IV.8.

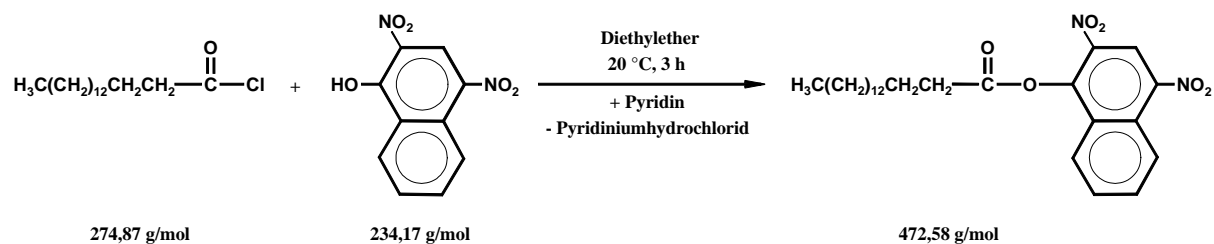


Abbildung IV.8: Synthese von 2,4-Dinitronaphthylpalmitat aus Palmitoylchlorid und 2,4-Dinitro-1-naphthol.

Zu einer vorgelegten Suspension von 4,68 g (20,0 mmol) 2,4-Dinitro-1-naphthol (Firma Fluka, Art.-Nr.: 42150; Trivialname: Martiusgelb) und 1,65 mL (20,5 mmol,  $\rho = 0,983 \text{ g/mL}$ ,  $M = 79,10 \text{ g/mol}$ ) Pyridin (Firma Merck, Art.-Nr.: 107462) in 280 mL Diethylether (Firma Merck, Art.-Nr.: 100921), welcher zuvor mehrere Tage lang über Molekularsieb-Kügelchen (Firma Merck, Art.-Nr.: 105708) mit einem Porendurchmesser von 0,4 nm getrocknet worden war, wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten hinweg unter Rühren eine Lösung von 6,05 mL (20,0 mmol,  $\rho = 0,91 \text{ g/mL}$ ) Palmitoylchlorid (Firma Merck, Art.-Nr.: 800510) in 100 mL Diethylether (idem) bei einer Temperatur von ca. 20 °C zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde anschließend noch 3 Stunden lang gerührt. Danach wurde das ausgefallene Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert. Um Reste von Pyridin zu beseitigen, wurde daraufhin die Etherphase mit 200 mL 1n HCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach Abtrennen des Wassers wurde das organische Lösungsmittel durch eine Destillation entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus einer Methanol/Diethylether-Mischung umkristallisiert<sup>62</sup>. Die Beseitigung letzter Lösungsmittelreste geschah durch Absaugen mit einer Ölpumpe. Es wurde ein Feststoff in Form feiner gelber Nadeln gewonnen, der einen Schmelzpunkt von 99 °C aufwies. Durch ein NMR-Großgerät vom Typ AC-250 (Meßfrequenz: 250 MHz) der Firma Bruker wurde ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von der Substanz erstellt. Tabelle IV.11 gibt die Meßergebnisse wieder. Die Charakteristiken und die relativen Intensitäten  $I_{\text{rel}}$  der Signale in dem erstellten <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigen, daß es sich bei der hergestellten Substanz um das gewünschte Produkt 2,4-Dinitronaphthylpalmitat handelt. Die Ausbeute betrug 1,1 g (2,3 mmol, 11,6 %).

<sup>62</sup> Als alternatives Lösungsmittel für diesen Arbeitsgang scheint auch Acetonitril gut geeignet zu sein.

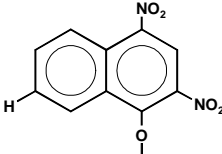
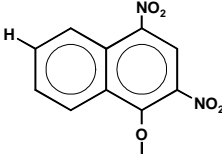
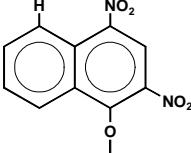
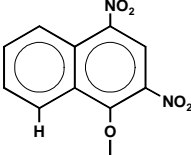
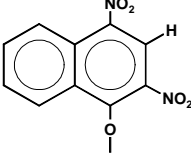
$\delta$ [ppm]	Signal	$J$ [Hz]	$I_{rel}$	Zuordnung
0,88	t	6,6	3	$H_3C-$
1,28	m	–	24	$H_3C(\underline{CH}_2)_{12}-$
1,88	m	–	2	$-\underline{CH}_2CH_2-CO-$
2,88	t	7,5	2	$-\underline{CH}_2-CO-$
7,83	m	–	1	
7,96	m	–	1	
8,25	d	8,2	1	
8,87	d	8,7	1	
8,95	s	–	1	

Tabelle IV.11:  $^1H$ -NMR-Daten für 2,4-Dinitronaphthylpalmitat  
(Lösungsmittel: Chloroform-d; Referenz: Tetramethylsilan).

#### IV.1.6.5 Pikrylacetat

Die Esterverbindung Pikrylacetat ist eine Substanz, die in der Literatur wohlbekannt ist und für die es verschiedene Syntheseanleitungen [543-549] gibt. Einfluß auf die Art und Weise der Herstellung des Stoffes für diese Arbeit hatten vor allem die Artikel von Kirkién-Konasiewicz [547], Macháček [549], Tommasi [543] und Traynelis [546] sowie ihren jeweiligen Mitarbeitern. Parallel zu den folgenden Ausführungen betrachte man Abbildung IV.9.

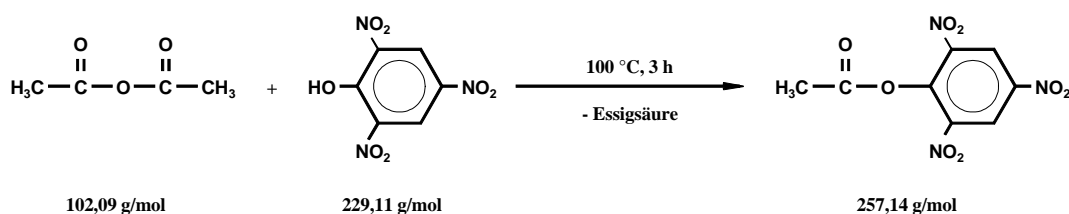


Abbildung IV.9: Synthese von Pikrylacetat aus Acetanhydrid und Pikrinsäure [547, 549].

4,26 g (18,6 mmol) Pikrinsäure (Firma Fluka, Art.-Nr.: 80450), 17,5 mL (185,3 mmol,  $\rho = 1,081 \text{ g/mL}$ ) Acetanhydrid (Firma Merck, Art.-Nr.: 822278) und 15 Tropfen einer Lösung von Perchlorsäure in Essigsäure (Firma Merck, Art.-Nr.: 109065,  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) wurden 3 Stunden lang unter Rühren bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  erhitzt<sup>63</sup>. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in ein 1 L-Becherglas mit ca. 300 mL Wasser gegossen. Durch die Zugabe von weiterem Wasser und Rühren mit einem Glasstab wurde die Abscheidung eines gelblichen, klebrigen und wachsiges Stoffes bewirkt. Anschließend wurde ohne größeren Zeitverzug die Flüssigkeit abgegossen und das gebildete feste Material aus dem Glasgefäß ausgekratzt und auf einem saugfähigen Papier-Trockentuch ausgebreitet. Durch mehrmaliges Aufpressen weiterer solcher Tücher wurde für eine rasche Beseitigung der größten Mengen anhaftenden Wassers gesorgt. Danach wurde die Substanz auf einem frischen Tuch mehrere Stunden lang an der Luft getrocknet. Zur Reinigung des Stoffes wurde eine Umkristallisation aus Diethylether vorgenommen. Die Beseitigung letzter Lösungsmittelreste geschah durch Absaugen mit einer Ölpumpe. Der erhaltene gelbliche pulverige Feststoff wies einen Schmelzpunkt von  $71^\circ\text{C}$  auf. Tommasi und David [543], welche die gleiche Vorgehensweise bei der Produktabscheidung anwandten, geben diese substanzspezifische Größe für Pikrylacetat zu  $75^\circ\text{C}$  bis  $76^\circ\text{C}$  an, was den niedrigsten Literaturwerten entspricht. Kirkien-Konasiewicz und Maccoll [547] bestimmten den Schmelzpunkt mit  $96^\circ\text{C}$  am höchsten. Der relativ niedrige gemessene Schmelzpunkt von  $71^\circ\text{C}$  läßt auf eine stärkere Verunreinigung, zum Beispiel durch Pikrinsäure, schließen. Durch ein NMR-Großgerät vom Typ AC-250 (Meßfrequenz: 250 MHz) der Firma Bruker wurde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von der Substanz erstellt. In Tabelle IV.12 sind die gemessenen Daten einschlägigen Literaturangaben [550] gegenübergestellt. Letztere beruhen auf einer Untersuchung mit einem NMR-Spektrometer vom Typ Varian A-60A (Meßfrequenz: 60 MHz). Man stellt fest, daß die gemessenen Daten gut mit den Literaturangaben übereinstimmen, obwohl unterschiedliche Lösungsmittel verwendet wurden. Die Charakteristiken und die relativen Intensitäten  $I_{rel}$  der Signale in dem erstellten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bekräftigen, daß es sich bei der hergestellten Substanz um das gewünschte Produkt Pikrylacetat handelt. Die Ausbeute betrug 2,2 g (8,6 mmol, 46,0 %). Traynelis [546] und Mitarbeiter, die nach einer ähnlichen Synthesemethode vorgehen, erzielten im Vergleich dazu einen Produktgewinn von 51 % des theoretischen Wertes.

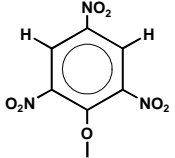
$\delta \text{ [ppm]}$		Lösungsmittel	Signal	$I_{rel}$	Zuordnung
Quelle: diese Arbeit	Quelle: [550]				
2,49	–	Chloroform-d	s	3	$\text{H}_3\text{C}-$
–	2,45	Aceton-d <sub>6</sub>	s	3	
9,15	–	Chloroform-d	s	2	
–	9,17	Aceton-d <sub>6</sub>	s	2	

Tabelle IV.12:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für Pikrylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln (Referenz: Tetramethylsilan).

<sup>63</sup> Bei Überschreiten einer Temperatur von ca.  $110^\circ\text{C}$  zersetzt sich Pikrylacetat, was mit einer Braunfärbung der Reaktionsmischung einhergeht.

#### IV.1.6.6 Palmitinsäure und o-Nitrophenol

Als Enzymsubstrate waren auch Palmitinsäure (Firma Merck-Schuchardt, Art.-Nr.: 800508) und o-Nitrophenol (Firma Sigma-Aldrich, Art.-Nr.: N1,970-2) vorgesehen. Überdies fällt der Stoff p-Nitrophenylacetat (Firma Fluka, Art.-Nr.: 46021) in diese Kategorie. Die Substanzen wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

#### IV.1.7 Weitere Stoffe

Ansonsten wurde Kaliumiodid (Art.-Nr.: 105043) von der Firma Merck verwendet.

### IV.2 Durchgeführte Experimente mit jeweils anschließender Ergebnisdiskussion

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente beschäftigen sich nicht mit einem einzigen Thema. Vielmehr gehören sie mehreren interessanten Untersuchungsgebieten an, die im Zusammenhang mit komprimiertem Kohlendioxid stehen. Zudem erfolgte dabei die Anwendung verschiedener Experimentiermethoden. Folgende Versuche wurden vorgenommen: Zum einen wurden Spektren von einigen Verbindungen erstellt, die entweder in komprimiertem Kohlendioxid oder in einem mizellären w/c-System gelöst waren. Zum anderen wurden einige Reaktionen absorptionsspektrophotometrisch beobachtet. Dazu gehören die Prozesse, denen all-trans- $\beta$ -Carotin in der Gegenwart von Iod in überkritischem Kohlendioxid unterworfen ist, und die Reduktion von Natriumdichromat in einem mizellären w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und Kohlendioxid, die durch die Alkohol-Komponente verursacht wird. Auch ein Lösevorgang kann als Reaktion angesehen werden. Ein solcher wurde auf das Injizieren von Natriumdichromat in ein durch das Tensid di-HCF<sub>4</sub> gebildetes mizelläres w/c-System beobachtet. Mit dem Surfactant Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat wurden verschiedene Versuche vorgenommen, dieses in komprimiertem Kohlendioxid zu lösen. Es wurde damit die Erzeugung eines transparenten mizellären w/c-Systems angestrebt. Schließlich erfolgten noch Experimente mit Enzymen. Sie zielten darauf ab, eine biokatalysierte Reaktion in einer mizellären Lösung oder Mikroemulsion in überkritischem Kohlendioxid absorptionsspektrophotometrisch nachzuweisen. Alle nachfolgend behandelten Versuche werden aus Gründen der Übersichtlichkeit gleich im Anschluß an ihre Beschreibung diskutiert.

#### IV.2.1 Einzelspektren aus Referenz- und Hauptintensitätsdatensätzen

Von den chemischen Substanzen all-trans- $\beta$ -Carotin, Iod, o-Nitrophenol und o-Nitrophenylpalmitat wurden Einzelspektren in reinem überkritischem Kohlendioxid ohne Durchführung einer Injektion und ohne Verwendung eines Lösungsvermittlers nach der Methode erstellt, die unter Punkt III.3.8.1.3 beschrieben ist. Nur im Falle von all-trans- $\beta$ -Carotin wurde zusätzlich noch die Auswirkung der Gegenwart von n-Hexan als Cosolvens auf das Meßergebnis getestet. Des weiteren wurde eine Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat-Mikroemulsion gemäß dem genannten Verfahren untersucht. Neben dem Tensid und Wasser waren darin Iod und Kaliumiodid eingesetzt worden.

### IV.2.1.1 all-trans- $\beta$ -Carotin

Die Anfertigung von Extinktionsspektren der Verbindung all-trans- $\beta$ -Carotin in reinem überkritischen Kohlendioxid geschah folgendermaßen: Zuerst wurde unter den relevanten Druck- und Temperaturbedingungen mit dem Lösungsmittel allein als Autoklavenbefüllung ein Referenzintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Danach folgte die Erstellung eines Hauptintensitätsspektrums. Hierzu wurde mittels einer 5 mL-Präzisionspritze der Firma Hamilton (Darmstadt) ein genau abgemessenes Volumen einer  $10^{-4}$  m Lösung<sup>64</sup> von all-trans- $\beta$ -Carotin in Diethylether auf den Boden der Druckbehälterkammer gegeben, um eine bestimmte Menge des Farbstoffs in den Autoklaven einzubringen. Anschließend wurde das Lösungsmittel durch einen in das Stahlgefäß eingeleiteten schwachen Strom trockenen Stickstoffs entfernt. Um den Farbstoff nach dem Thermostatisieren und Unterdrucksetzen des Autoklaven vollständig und relativ schnell im Kohlendioxid zu lösen, wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.6) gerührt. Mit Erreichen der betreffenden Druck- und Temperaturbedingungen wurde das Hauptintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Die Normierung davon wurde jeweils mit Bezug auf das entsprechende Referenzintensitätsspektrum im Wellenlängenintervall von 619 nm bis 620 nm vorgenommen. Anschließend wurden die Extinktionsspektren angefertigt.

Das angewandte Meßverfahren wurde am Beispiel von all-trans- $\beta$ -Carotin in einer Konzentration von  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/L in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40 °C und einem Druck von 300 bar zur Verdeutlichung der Vorgehensweise bereits unter Punkt III.3.8.1.3 dargestellt. Bei dieser Gelegenheit wurde das in Abbildung III.65 gezeigte exemplarische Extinktionsspektrum schon besprochen und erfolgreich mit einer in der Literatur veröffentlichten Messung (siehe Abb. III.66) verglichen. Durch letzteres wurde die Tauglichkeit der angewandten Meßmethode demonstriert.

Im folgenden seien noch weitere Betrachtungen an dem gleichen Extinktionsspektrum vorgenommen. Abbildung IV.10 zeigt die gemessene Absorptionskurve für all-trans- $\beta$ -Carotin in einer Konzentration von  $3 \cdot 10^{-6}$  mol/L in überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40 °C und einem Druck von 300 bar zusammen mit den Resultaten einer im Wellenlängenintervall von 304 nm bis 620 nm durchgeführten Bandenanalyse (siehe Punkt III.3.8.1.4). Unterhalb von ca. 280 nm liegen Störungen aufgrund niedriger gemessener Lichtintensitätswerte vor. Das Maximum bei 280 nm ist zudem ein Artefakt, das durch diese Beeinträchtigungen verursacht wird. Die Bandenanalyse wurde deswegen nicht über den gesamten beobachteten Spektralbereich ausgedehnt. Bei Berücksichtigung von fünf Einzelbanden (A (0-0), A (0-1), A (0-2), B und Z in Abb. IV.10) und einer veränderlichen Grundlinie (G in Abb. IV.10) war es möglich, eine Summenkurve (S in Abb. IV.10) zu erzeugen, die so gut durch die Meßwerte (M in Abb. IV.10) verläuft, daß sie davon in der Graphik kaum zu unterscheiden ist. Nur im Intervall zwischen 304 nm und ca. 360 nm ist ein zweifelsfreies Auseinanderhalten möglich. Daß die Summenkurve in diesem Bereich nicht ganz so gut an die Meßdaten anliegt, läßt sich dadurch erklären, daß die dort liegende Absorptionsbande schwach ausgeprägt ist und daß diese am Rand des durch die Bandenanalyse berücksichtigten Gebiets liegt. Während sich die Lagen der drei Absorptionsmaxima des Extinktionsspektrums im Wellenlängenbereich zwischen 320 nm und 620 nm durch einen Wertevergleich der Meßdaten zu 330 nm, 437 nm und 464 nm ergeben, lassen sie sich aus der Summenkurve nach Vornehmen einer Grundlinienkorrektur durch eine Kurvendiskussion zu 317,02 nm, 437,40 nm und 463,12 nm bestimmen. Die Positionen der beiden im Absorptionsspektrum erkennbaren Schultern können durch Wendepunkte beschrieben werden. Sie lassen sich mit-

<sup>64</sup>  $\Delta c_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{Diethylether}} = 4,4 \cdot 10^{-7}$  mol/L

tels einer Kurvendiskussion zu 404,85 nm und 416,74 nm ermitteln. Tabelle IV.13 zeigt, welche Parameter sich durch die durchgeführte Bandenanalyse (Maximum an Iterationen: 500; Abbruchgröße:  $1 \cdot 10^{-5}$ ) für die fünf Einzelbanden ergaben. Bezüglich der veränderlichen Grundlinie wurde bestimmt, daß sie einen Achsenabschnitt von 0,05246 und eine Steigung von  $-0,00008 \text{ nm}^{-1}$  besitzt.

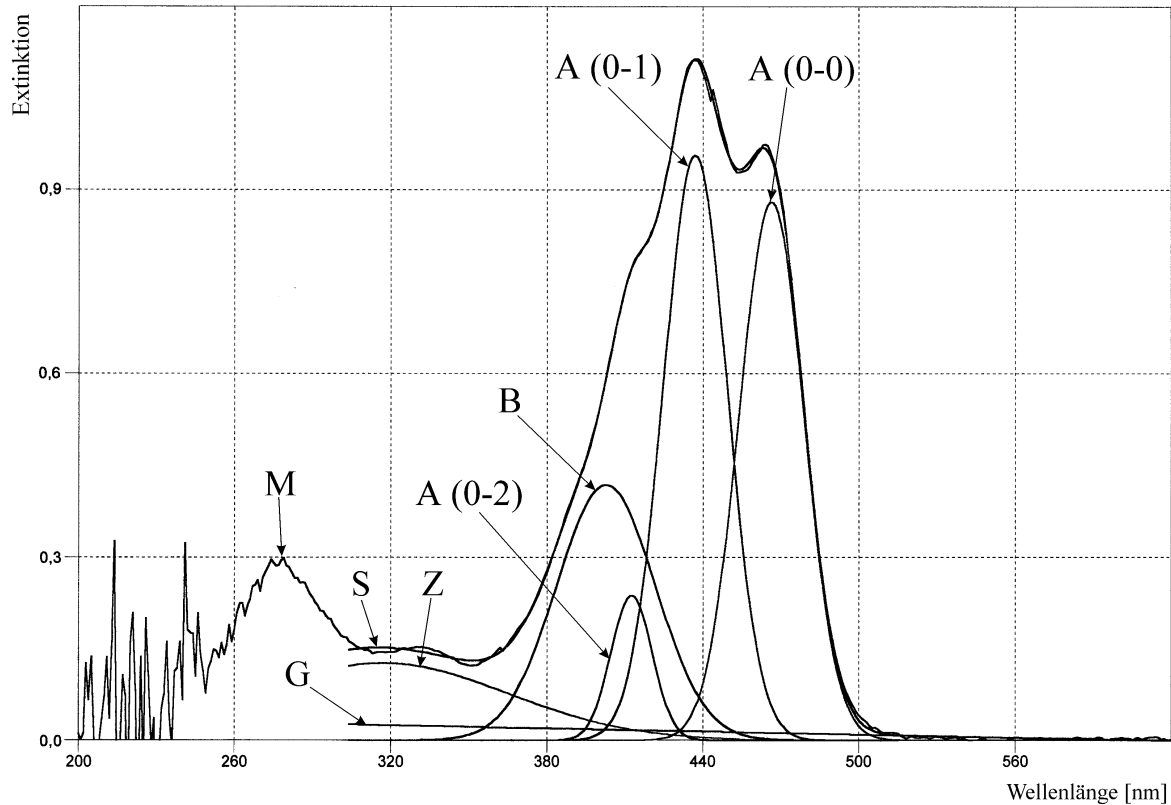


Abbildung IV.10: Gemessenes Extinktionsspektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ;  $p = 300 \text{ bar}$ ;  $c_{\beta\text{-Carotin}}^{\text{CO}_2} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ) mit den Resultaten einer daran durchgeführten Bandenanalyse (5 Einzelbanden: A (0-0), A (0-1), A (0-2), B und Z; Grundlinie: G; Summenkurve: S; Meßwerte: M).

Bezeichnung der Bande in Abb. IV.10	Bandennummer $k$	$E_{\max, k}$	$\lambda_{\max, k} [\text{nm}]$	$\Delta\lambda_{1/2, k} [\text{nm}]$
Z	1	0,13	316,95	113,39
B	2	0,42	402,72	44,67
A (0-2)	3	0,24	412,59	18,62
A (0-1)	4	0,96	437,04	29,07
A (0-0)	5	0,88	466,44	29,33

Tabelle IV.13: Durch Bandenanalyse ermittelte Parameter für die im Spektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid (siehe Abb. IV.10) berücksichtigten Einzelbanden.

Die im Extinktionsspektrum zwischen ca. 360 nm und ca. 500 nm vorliegende starke Absorption ist auf einen  $\pi$ - $\pi^*$ -Elektronenübergang ( $1^1\text{B}_u \leftarrow 1^1\text{A}_g$ ; erlaubt [551, 552]) des all-trans- $\beta$ -Carotins zurückzuführen. Es läßt sich darin eine Schwingungsstruktur erkennen. Die deutlich schwächere Absorption bei 330 nm wird vermutlich durch die Anwesenheit eines geringen Anteils von cis- $\beta$ -Carotin verursacht, das in der gekauften Farbstoffsubstanz enthalten

und/oder durch eine Isomerisierung [498, 554, 555] infolge von Licht- und Temperatureinwirkung entstanden war. (Z)- bzw. (E)-Konfigurationen haben auf die energiereicheren Elektronenübergänge in Polyolefinen einen besonderen Einfluß [526]. In organischen Lösungsmitteln liegt der erste Oberton beim  $\beta$ -Carotin bei ca. 340 nm. Bei der all-(E)-Konfiguration ist er symmetrieverboten. Durch Einbau einer (Z)-Konfiguration ändert sich jedoch die Symmetrie, so daß der Übergang erlaubt wird und zum sogenannten „(Z)-Peak der Carotine“ führt.

Weil das in Abbildung IV.10 gezeigte Extinktionsspektrum bei einer relativ hohen Temperatur von 40 °C gemessen wurde, ist es nicht gut aufgelöst, und folglich können durch eine Bandenanalyse keine allzu aufschlußreichen Ergebnisse erzielt werden. Die Einzelbanden, die erhalten werden, sind nur bedingt physikalisch sinnvoll. Um die Auflösung eines Absorptionsspektrums zu verbessern, müßte bei möglichst tiefer Temperatur gemessen werden. Trotzdem besteht eine gewisse Interpretierbarkeit der Ergebnisse der durchgeführten Bandenanalyse. Folgendermaßen lassen sich die erhaltenen Einzelbanden (siehe Abb. IV.10 und Tab. IV.13) auslegen: Die in Abbildung IV.10 durch Z gekennzeichnete Bande kann ziemlich sicher dem (Z)-Peak von cis- $\beta$ -Carotin, das vermutlich zu einem geringen Anteil im System zugegen war, zugeordnet werden. Als Bestandteile einer Schwingungsprogression zum  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang von  $\beta$ -Carotin lassen sich die ungefähr äquidistanten Banden bei 412,59 nm ( $24237,1 \text{ cm}^{-1}$ ), 437,04 nm ( $22881,2 \text{ cm}^{-1}$ ) und 466,44 nm ( $21439,0 \text{ cm}^{-1}$ ), welche in Abbildung IV.10 mit den Benennungen A (0-2), A (0-1) bzw. A (0-0) versehen sind, interpretieren (vergleiche [551-553]). Die Abstände zwischen den vibronischen Banden der Übergänge 0-0 und 0-1 sowie 0-1 und 0-2 betragen  $1442,2 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1355,9 \text{ cm}^{-1}$ . Geht man zur Vereinfachung von der Anwendbarkeit des Modells des harmonischen Oszillators aus, so läßt sich die Schwingungsfrequenz des angeregten elektronischen Zustands durch eine Mittelwertbildung zu  $1399,1 \text{ cm}^{-1}$  errechnen. Als Vergleichswert hierfür kann ein Meßergebnis von Ehrenfreund [553] und Mitarbeitern dienen. Aus einem Absorptionsspektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in p-Xylol, das bei Raumtemperatur erstellt wurde, bestimmten die Forscher die Schwingungsfrequenz des angeregten elektronischen Zustands zu  $1370 \text{ cm}^{-1}$ . Der in dieser Arbeit ermittelte Wert weicht hiervon um nur 2,1 % ab. Aus einschlägigen Raman-Spektren [556, 557] läßt sich entnehmen, daß es im wesentlichen drei Vibrationsmoden gibt, die bezüglich des betreffenden elektronischen Überganges stark Franck-Condon-aktiv sind [551]. Es handelt sich dabei um die C=C- und C-C-Streckschwingungen mit den Frequenzen  $1525 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1155 \text{ cm}^{-1}$  und um die  $\text{C}_{13}$ -Methyl-in plane-Pendelschwingung mit der Frequenz  $1005 \text{ cm}^{-1}$ . Die im Absorptionsspektrum beobachtbare Schwingungsprogression scheint demnach in dominierender Weise durch die Frequenz der C=C-Streckungsvibration ausgebildet zu werden. Auch Ehrenfreund [553] und Mitarbeiter zogen schon diese Schlußfolgerung. Untermauert wird sie dadurch, daß für den elektronisch angeregten Zustand etwas geringere Schwingungsfrequenzen zu erwarten sind als für den entsprechenden Grundzustand. Anzunehmen ist jedoch auch, daß die Einzelbanden A (0-1) und A (0-2) in Abbildung IV.10 in Wirklichkeit eine Verschmelzung mehrerer Banden darstellen. Dies wiederum bekräftigt eine Tieftemperaturmessung (77 K) des Absorptionsspektrums von all-trans- $\beta$ -Carotin in einer 2:1-Mischung von Methylcyclohexan und Isopentan von Torii [551] und Mitarbeitern. Die den Einzelbanden A (0-1) und A (0-2) entsprechenden Absorptionen sind hierin in weitere Bestandteile aufgespalten, welche sich auf die oben aufgeführten Franck-Condon-aktiven Vibrationsmoden zurückführen lassen. Für die in Abbildung IV.10 durch B gekennzeichnete Bande läßt sich keine Interpretation geben, die in direkter Weise physikalisch sinnvoll ist. Höchstwahrscheinlich stellt auch sie eine Verschmelzung mehrerer Bestandteile dar, welche sich aber aufgrund der zu geringen Auflösung wegen der relativ hohen Meßtemperatur nicht voneinander unterscheiden lassen. Daß die veränderliche Grundlinie (G in Abb. IV.10) nicht ganz waagrecht verläuft, hat seine Ursache in einem Verdrillungseffekt der an den seitlichen Fenstern des Druckbehälters angesteckten Lichtleiter (siehe Punkt III.3.6.2.4).



Von  $\beta$ -Carotin in reinem überkritischem Kohlendioxid wurden in gleicher Weise noch 52 weitere Absorptionsspektren erstellt. Der Farbstoff wurde hierbei in Mengen von  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ ,  $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ ,  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ ,  $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  und  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  in den Druckbehälter eingeführt. Bei einer konstanten Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  wurde über einen Druckbereich von 100 bar bis 375 bar hinweg gemessen. Alle erhaltenen Extinktionsspektren wurden in gleicher Weise, wie es in dem obigen Beispiel dargestellt ist, einer Bandenanalyse unterzogen. An den erhaltenen Summenkurven wurde vor ihrer Auswertung durch eine Kurvendiskussion jeweils erst eine Grundlinienkorrektur durchgeführt. Bezüglich der beiden höchsten Maxima und der stärkeren der beiden Schultern, welche durch den Wendepunkt auf der Seite der höheren Extinktionswerte charakterisiert wird, ergab sich eindeutig, daß es mit steigendem Druck zu einer bathochromen Verschiebung [520, 526] kommt. Auch Hui [499] und Mitarbeiter machten bei ihren Arbeiten mit überkritischem Kohlendioxid schon derartige Beobachtungen. Die Forscher berichten darüber, daß Erhöhungen des Drucks bei konstanter Temperatur und Erniedrigungen der Temperatur bei konstantem Druck dazu führen, daß das höchste Absorptionsmaximum von all-trans- $\beta$ -Carotin zu größeren Wellenlängen hin wandert. Ihre druckabhängigen Meßergebnisse beziehen sich auf Untersuchungen bei einer konstanten Temperatur von  $35^\circ\text{C}$ . Tabelle IV.14 gibt die Positionen des höchsten Maximums der Absorption von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid, die aus den korrigierten Summenkurven zu den erstellten Extinktionsspektren erhalten wurden ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ bar} \leq p \leq 375 \text{ bar}$ ), im Vergleich mit den Literaturwerten von Hui [499] und Mitarbeitern wieder. Abbildung IV.11 dient zur Veranschaulichung dieser Daten.

$p [\text{bar}]$	$(\lambda_{\max} \pm \Delta\lambda_{\max}) [\text{nm}]$	$\lambda_{\max} [\text{nm}]$
	Quelle: diese Arbeit ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ )	Quelle: [499] ( $\Theta = 35^\circ\text{C}$ )
100	$431,36 \pm 0,74$	–
103,4	–	430
125	$433,55 \pm 0,26$	–
137,9	–	432
150	$434,55 \pm 0,26$	–
175	$435,27 \pm 0,29$	–
200	$435,78 \pm 0,42$	–
206,8	–	434
225	$436,35 \pm 0,36$	–
250	$436,74 \pm 0,46$	–
275	$436,83 \pm 0,89$	–
275,8	–	435
300	$437,14 \pm 0,80$	–
325	$437,44 \pm 0,77$	–
344,7	–	436
350	$437,68 \pm 0,82$	–
375	$437,91 \pm 0,78$	–
413,7	–	437

Tabelle IV.14: Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  des höchsten Maximums im Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  mit Größtfehler  $\Delta\lambda_{\max}$  und im Vergleich mit Literaturwerten.

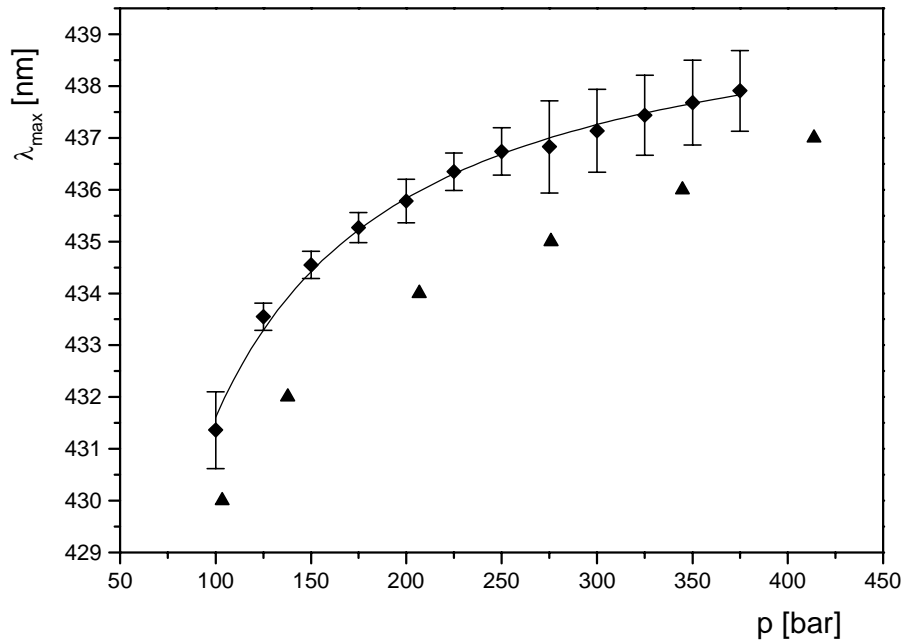


Abbildung IV.11: Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  des höchsten Maximums im Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ;  
 (♦)  $\Theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  , Quelle: diese Arbeit; (▲)  $\Theta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$  , Quelle: [499].

Die Ergebnisse der Spektrenauswertungen passen recht gut zu den Literaturangaben. Es besteht das gleiche nichtlineare Verhalten, und die absolute Abweichung der Daten ist geringer als 2 nm. Gegenüber den Meßergebnissen aus der Literatur sind die selbst bestimmten  $\lambda_{\max}$ -Werte jedoch allesamt etwas höher. Nicht zurückgeführt werden kann dies auf den Unterschied in der Arbeitstemperatur von 5 °C. Es darf von ihm vielmehr angenommen werden, daß er nur von geringer Auswirkung ist. In einer temperaturabhängigen Untersuchung bei einem konstanten Druck von 207 bar stellten Hui [499] und Mitarbeiter nämlich fest, daß das höchste Absorptionsmaximum von all-trans- $\beta$ -Carotin in komprimiertem Kohlendioxid bei 25 °C mit 435 nm nur um 2 nm höher lag als bei 50 °C mit 433 nm. Zwischen den Meßergebnissen bei 35 °C und bei 40 °C war überhaupt kein Unterschied auszumachen. Außerdem müßten die bestimmten  $\lambda_{\max}$ -Werte von einem geringeren Betrag als die Referenzwerte sein, wenn sich die Temperaturdifferenz merklich auswirken würde. Es liegt offenbar eine systematische Verschiebung der Daten vor, die sich durch die ungleichen Methoden des Messens und Auswertens begründet. Für die in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ermittelten  $\lambda_{\max}$ -Werte läßt sich, obwohl kein direkter physikalischer Hintergrund dafür besteht, eine Ausgleichskurve recht gut durch eine Anpassung der Parameter  $A$  und  $B$  in der folgenden hyperbolischen Funktion bestimmen:

$$\lambda_{\max} = \frac{A \cdot p}{B + p} \quad \text{Gl. IV.1}$$

Eine entsprechende Optimierung, allerdings ohne Gewichtung, kann zum Beispiel mit Hilfe des Computerprogrammes Microcal™ Origin™ Version 5.0 (Firma Microcal Software Inc., Northampton, USA) vorgenommen werden. Für die in Abbildung IV.11 gezeigte Fitkurve ergaben sich die Parameter  $A$  und  $B$  damit zu 440,137 nm bzw. 1,975 bar.

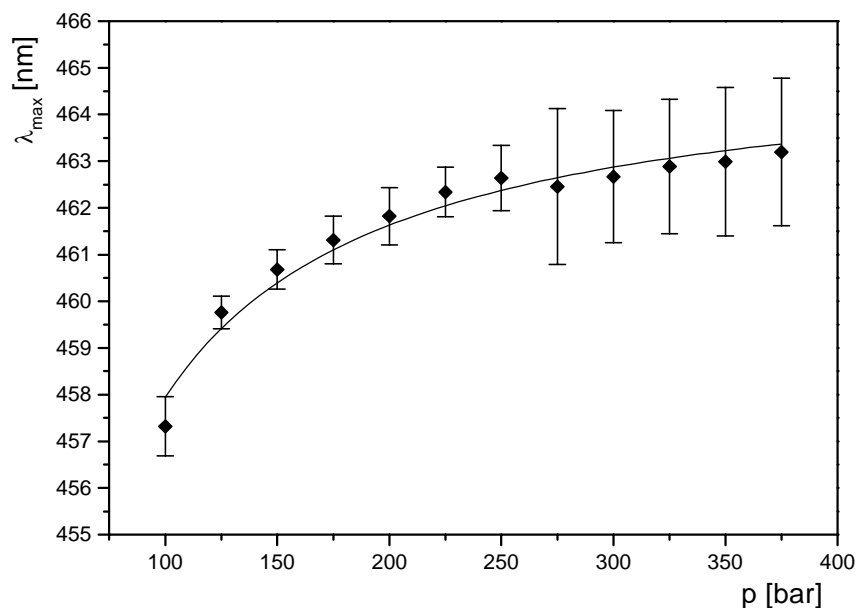
Wie bereits erwähnt wurde, läßt sich eine sehr ähnliche Rotverschiebung mit steigendem Druck auch beim zweithöchsten Maximum und bei der stärkeren der beiden Schultern, welche durch den Wendepunkt auf der Seite der höheren Extinktionswerte charakterisiert wird, in den Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid beobachten. Die Tabellen IV.15 und IV.16 geben die entsprechenden Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  bzw.  $\lambda_{\text{WP}}$  wieder, die aus den korrigierten Summenkurven zu den bei verschiedenen Drücken erstellten Extinktionsspektren erhalten wurden. Zur Veranschaulichung dieser Daten dienen die Abbildungen IV.12 und IV.13. Die Parameter  $A$  und  $B$  der dort auch gezeigten Fitkurven nach Gleichung IV.1 für die druckabhängigen Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  und  $\lambda_{\text{WP}}$  betragen  $465,376 \text{ nm}$  bzw.  $1,623 \text{ bar}$  hinsichtlich des zweithöchsten Maximums und  $430,12 \text{ nm}$  bzw.  $1,720 \text{ bar}$  bezüglich des Wendepunktes der starken Schulter ( $\lambda_{\max}$  ist in Gl. IV.1 durch  $\lambda_{\text{WP}}$  substituierbar).

$p [\text{bar}]$	$(\lambda_{\max} \pm \Delta\lambda_{\max}) [\text{nm}]$
100	$457,32 \pm 0,63$
125	$459,76 \pm 0,35$
150	$460,68 \pm 0,42$
175	$461,31 \pm 0,51$
200	$461,82 \pm 0,61$
225	$462,34 \pm 0,53$

$p [\text{bar}]$	$(\lambda_{\max} \pm \Delta\lambda_{\max}) [\text{nm}]$
250	$462,64 \pm 0,70$
275	$462,46 \pm 1,67$
300	$462,67 \pm 1,42$
325	$462,89 \pm 1,44$
350	$462,99 \pm 1,59$
375	$463,20 \pm 1,58$

Tabelle IV.15: Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  des zweithöchsten Maximums im Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit vom Druck  $p$  mit Größtfehler  $\Delta\lambda_{\max}$ .

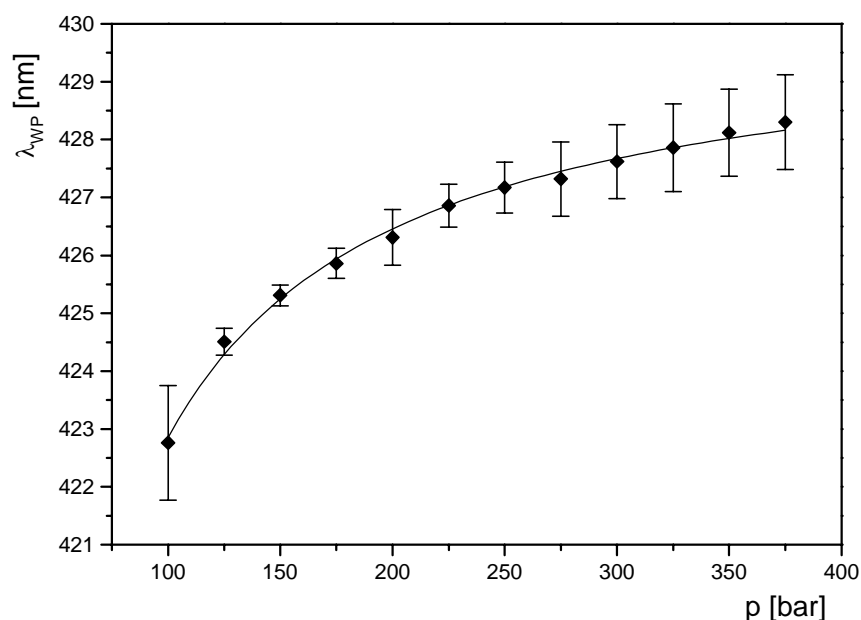
Abbildung IV.12: Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  des zweithöchsten Maximums im Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).



$p \text{ [bar]}$	$(\lambda_{WP} \pm \Delta\lambda_{WP}) \text{ [nm]}$	$p \text{ [bar]}$	$(\lambda_{WP} \pm \Delta\lambda_{WP}) \text{ [nm]}$
100	$422,76 \pm 0,99$	250	$427,17 \pm 0,44$
125	$424,51 \pm 0,23$	275	$427,32 \pm 0,64$
150	$425,31 \pm 0,18$	300	$427,62 \pm 0,64$
175	$425,86 \pm 0,26$	325	$427,86 \pm 0,76$
200	$426,31 \pm 0,48$	350	$428,12 \pm 0,75$
225	$426,86 \pm 0,37$	375	$428,30 \pm 0,82$

Tabelle IV.16: Wellenlänge  $\lambda_{WP}$  des Wendepunktes der starken Schulter im Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ) in Abhängigkeit vom Druck  $p$  mit Größtfehler  $\Delta\lambda_{WP}$ .

Abbildung IV.13: Wellenlänge  $\lambda_{WP}$  des Wendepunktes der starken Schulter im Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).



Das Aussehen der Kurven in den Abbildungen IV.11, IV.12 und IV.13 legt die Vermutung nahe, daß die Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  und  $\lambda_{WP}$  der beiden Maxima bzw. des Wendepunktes der starken Schulter in den korrigierten Summenkurven der Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in direkter Weise von der Dichte  $\rho$  abhängen. Ihr Verlauf ähnelt nämlich klar ersichtlich dem der Dichte einer chemischen Substanz oberhalb ihrer kritischen Stoffgrößen ( $p_c$ ,  $T_c$ ) in einer Auftragung gegen den Druck (vergleiche Abb. II.2 (Rechts unten) unter Punkt II.1.2 und Abb. II.4 unter Punkt II.3.1.1). Außerdem machten bereits Hui [499] und Mitarbeiter eine dahingehende Feststellung, zumindest was das höchste Maximum der Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid anbelangt. Eine Überprüfung der Vermutung ermöglichen die Daten in Tabelle IV.17. Die dort aufgelisteten Dichtewerte  $\rho$  für die verschiedenen angewandten Drücke  $p$  bei der Temperatur  $40^\circ\text{C}$  wurden mit Hilfe des für die errichtete Apparatur entwickelten Computerprogrammes berechnet (siehe Punkt III.3.8.1.6).

$p$ [bar]	$\rho$ [g / mL]	$p$ [bar]	$\rho$ [g / mL]
100	0,6278	250	0,8867
125	0,7412	275	0,9044
150	0,7836	300	0,9193
175	0,8229	325	0,9320
200	0,8481	350	0,9423
225	0,8683	375	0,9518

Tabelle IV.17: Dichte  $\rho$  von überkritischem Kohlendioxid bei verschiedenen Drücken  $p$  und einer Temperatur von 40 °C [484, 485].

Abbildung IV.14 zeigt eine Auftragung der Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  und  $\lambda_{wp}$  der beiden Maxima (siehe die Tabn. IV.14 und IV.15) bzw. des Wendepunktes (siehe Tab. IV.16) der starken Schulter in den korrigierten Summenkurven zu den Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin gegen die relevante Dichte  $\rho$  (siehe Tab. IV.17) des Lösungsmittels überkritisches Kohlendioxid. Man erkennt, daß tatsächlich in allen drei Fällen eindeutig ein linearer Zusammenhang erfüllt ist. Er läßt sich durch folgende Gleichung, in der  $\lambda_{\max}$  durch  $\lambda_{wp}$  substituiert werden kann, formulieren:

$$\lambda_{\max} = a + b \cdot \rho \quad \text{Gl. IV.2}$$

Die Achsenabschnitte  $a$  und Steigungen  $b$  der Bestgeraden wurden durch lineare Regressionen, welche mit dem Computerprogramm Microcal™ Origin™ Version 5.0 durchgeführt wurden, ermittelt. Im gleichen Zuge wurden auch die zugehörigen Korrelationskoeffizienten  $r$  [505] bestimmt. Sie geben eine quantifizierte Auskunft darüber ab, wie gut ein linearer Zusammenhang erfüllt ist. Wenn der Korrelationskoeffizient gleich  $\pm 1$  ist, so ist Linearität zu 100 % gegeben. Keine lineare Abhängigkeit besteht, wenn  $r$  den Wert Null hat. Tabelle IV.18 zeigt die durch die Anwendung des Optimierungsverfahrens erhaltenen Ergebnisse. Die errechneten Korrelationskoeffizienten  $r$  stehen allesamt für einen hohen Grad an Linearität. Aus den bestimmten Steigungen und aus Abbildung IV.14 erkennt man, daß die drei Geraden annähernd parallel verlaufen. Im Mittel hat  $b$  einen Wert von 18,33 (nm · mL) / g. Die größte relative Abweichung davon beträgt 10,0 %. Die gleichmäßige Verschiebung der Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  und  $\lambda_{wp}$  der beiden Maxima und des Wendepunktes in den korrigierten Summenkurven zu den bei verschiedenen Drücken gemessenen Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin läßt sich dadurch erklären, daß die betreffenden Charakteristika in erster Näherung auf drei Banden (0-0, 0-1, 0-2) einer Schwingungsprogression ein und desselben elektronischen Überganges ( $\pi$ - $\pi^*$ ) zurückgeführt werden können. Durch eine Erhöhung der Dichte wird die Polarität von überkritischem Kohlendioxid gesteigert (siehe Punkt II.3.1.1). Weil der angeregte elektronische Zustand des  $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges dipolarer ist als der entsprechende Grundzustand, kommt es somit durch die Zunahme des Drucks bei gleichbleibender Temperatur zu dessen relativer energetischer Stabilisierung. Folglich wird eine Verringerung der Anregungsenergien bewirkt, was wiederum die Zunahme der  $\lambda_{\max}$ - und  $\lambda_{wp}$ -Werte erklärt. Ungefähr Gleichmäßige energetische Abstände zwischen den Geraden in Abbildung IV.14 liegen deshalb nicht vor, weil verschiedene charakteristische Merkmale in Summenkurven beobachtet wurden. Ein besseres Ergebnis läßt sich unter Anwendung des Bandenanalyse-Verfahrens erzielen (siehe unten).

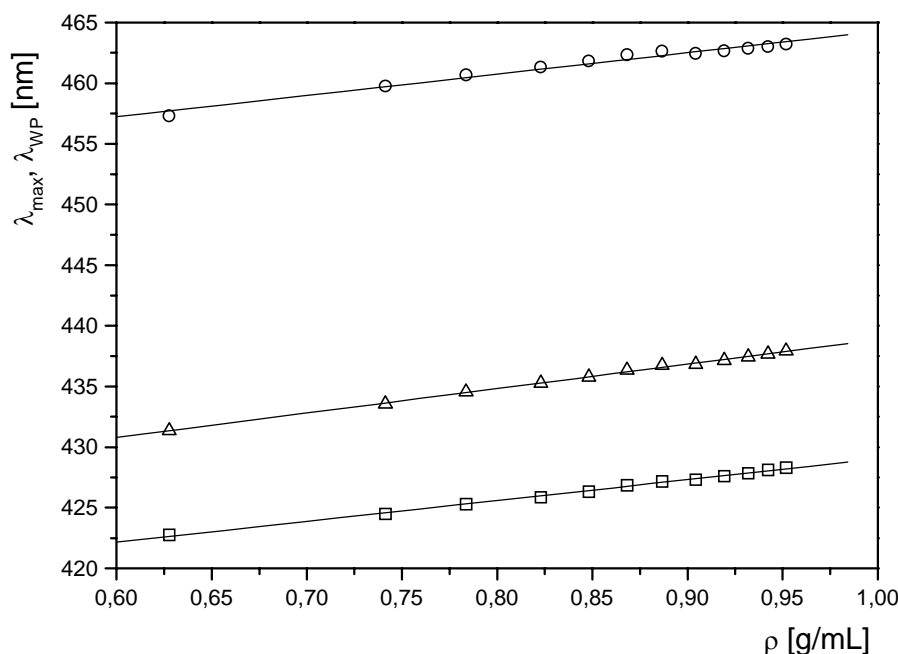


Abbildung IV.14: Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  und  $\lambda_{\text{WP}}$  des höchsten ( $\triangle$ ) und des zweithöchsten ( $\circ$ ) Maximums bzw. des Wendepunktes ( $\square$ ) der starken Schulter in den korrigierten Summenkurven zu den bei verschiedenen Dichten erstellten Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ,  $100\text{ bar} \leq p \leq 375\text{ bar}$ ).

$\lambda_{\max}$ bzw. $\lambda_{\text{WP}}$	Symbol in Abb. IV.14	$a$ [nm]	$b$ [(nm · mL)/g]	$r$
Zweithöchstes Maximum	○	446,64	17,64	0,98804
Höchstes Maximum	△	418,70	20,16	0,99900
Wendepunkt der starken Schulter	□	411,85	17,19	0,99856

Tabelle IV.18: Ergebnisse der linearen Regressionen zu den Auftragungen in Abbildung IV.14 ( $a$ : Achsenabschnitt,  $b$ : Steigung,  $r$ : Korrelationskoeffizient).

Was das Maximum in den Summenkurven bei 317 nm anbelangt, das auf den (Z)-Peak von in geringen Mengen anwesendem cis- $\beta$ -Carotin zurückgeführt wird, konnte keine eindeutige Verschiebung innerhalb des Druckbereichs von 100 bar bis 375 bar festgestellt werden. Auch Hui [499] und Mitarbeiter beobachteten schon dieses Verhalten. Der betreffende elektronische Übergang wird durch die Polarität des Lösungsmittels offenbar nicht so stark beeinflusst. Es ist anzunehmen, daß ein größerer Druckbereich überschritten werden muß, um eine Verschiebung eindeutig ausmachen zu können.

Als nächstes sei darauf eingegangen, wie sich die durch die durchgeführten Bandenanalysen ermittelten fünf Einzelabsorptionen (A (0-0), A (0-1), A (0-2), B und Z wie in Abb. IV.10) in den 53 erstellten Extinktionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck und teilweise auch von der Dichte verhielten. Die Tabellen IV.19, IV.20 und IV.21 beziehen sich auf die drei Banden mit den Bezeichnungen A (0-0), A (0-1) bzw. A (0-2) und den Bandennummern  $k$  von 5, 4 bzw. 3, welche als Bestandteile einer Schwingungsprogression zum elektronischen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang angesehen werden kön-

nen. Es werden darin die bei den verschiedenen Drücken  $p$  bestimmten  $\lambda_{\max, k}$ -Werte mit ihren zugehörigen Größtfehlern  $\Delta\lambda_{\max, k}$  wiedergegeben. Die Abbildungen IV.15, IV.16 und IV.17 veranschaulichen die Daten in den Tabellen IV.19, IV.20 bzw. IV.21. Ausgleichskurven zu diesen Punkten lassen sich recht gut durch eine Anpassung der Parameter  $A$  und  $B$  in der durch Gleichung IV.1 gegebenen hyperbolischen Funktion bestimmen, so wie dies zuvor schon bei den direkt aus den korrigierten Summenkurven zu den Absorptionsspektren erhaltenen Werten der Fall war ( $\lambda_{\max}$  ist in Gl. IV.1 durch  $\lambda_{\max, k}$  substituierbar). Mit dem Computerprogramm Microcal™ Origin™ Version 5.0 wurden die entsprechenden Optimierungen vorgenommen. Für die in den Abbildungen IV.15, IV.16 und IV.17 gezeigten Fitkurven zur druckabhängigen Verschiebung der Wellenlänge  $\lambda_{\max, k}$  ergaben sich die Parameter folgendermaßen: A (0-0)-Bande ( $k = 5$ ):  $A = 469,731 \text{ nm}$ ,  $B = 1,903 \text{ bar}$ ; A (0-1)-Bande ( $k = 4$ ):  $A = 440,609 \text{ nm}$ ,  $B = 1,874 \text{ bar}$ ; A (0-2)-Bande ( $k = 3$ ):  $A = 414,169 \text{ nm}$ ,  $B = 1,676 \text{ bar}$ .

$p [\text{bar}]$	$(\lambda_{\max, 5} \pm \Delta\lambda_{\max, 5}) [\text{nm}]$	$p [\text{bar}]$	$(\lambda_{\max, 5} \pm \Delta\lambda_{\max, 5}) [\text{nm}]$
100	$460,70 \pm 0,31$	250	$466,35 \pm 0,74$
125	$462,99 \pm 0,31$	275	$466,24 \pm 1,45$
150	$463,90 \pm 0,85$	300	$466,60 \pm 1,39$
175	$464,72 \pm 0,85$	325	$466,95 \pm 1,34$
200	$465,30 \pm 0,77$	350	$467,18 \pm 1,38$
225	$465,87 \pm 0,76$	375	$467,48 \pm 1,32$

Tabelle IV.19: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max, 5}$  der A (0-0)-Bande ( $k = 5$ ) der bei verschiedenen Drücken  $p$  gemessenen Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid mit Größtfehler  $\Delta\lambda_{\max, 5}$  ( $\Theta = 40^\circ \text{C}$ ).

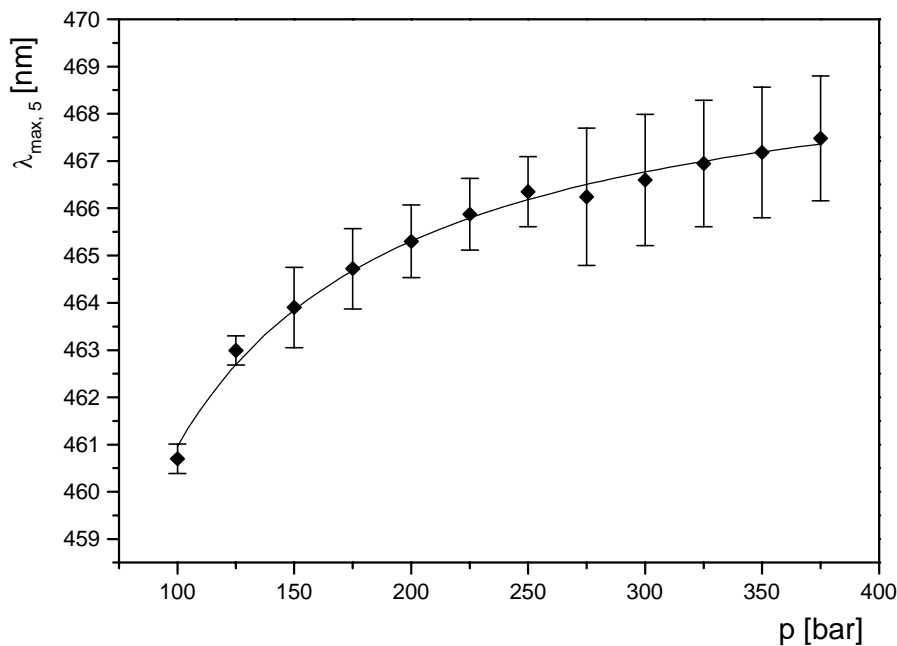


Abbildung IV.15: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max, 5}$  der A (0-0)-Bande ( $k = 5$ ) der Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ( $\Theta = 40^\circ \text{C}$ ).

$p$ [bar]	$(\lambda_{\max, 4} \pm \Delta\lambda_{\max, 4})$ [nm]	$p$ [bar]	$(\lambda_{\max, 4} \pm \Delta\lambda_{\max, 4})$ [nm]
100	$432,23 \pm 0,28$	250	$437,53 \pm 1,08$
125	$434,34 \pm 0,28$	275	$437,40 \pm 1,35$
150	$435,25 \pm 0,65$	300	$437,68 \pm 1,40$
175	$436,04 \pm 0,76$	325	$438,01 \pm 1,49$
200	$436,55 \pm 0,93$	350	$438,22 \pm 1,58$
225	$437,07 \pm 1,01$	375	$438,49 \pm 1,51$

Tabelle IV.20: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max, 4}$  der A (0-1)-Bande ( $k = 4$ ) der bei verschiedenen Drücken  $p$  gemessenen Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid mit Größtfehler  $\Delta\lambda_{\max, 4}$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).

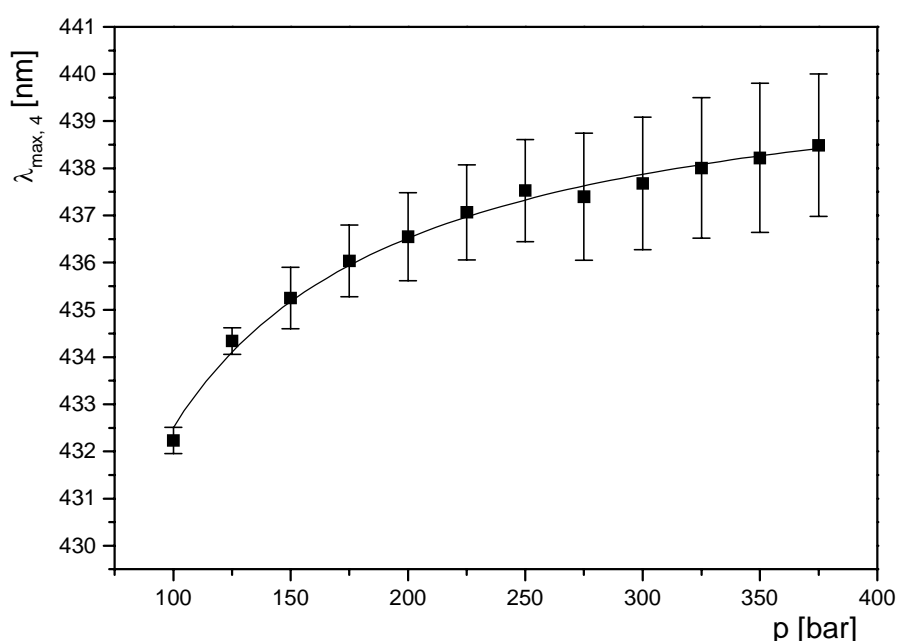


Abbildung IV.16: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max, 4}$  der A (0-1)-Bande ( $k = 4$ ) der Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).

$p$ [bar]	$(\lambda_{\max, 3} \pm \Delta\lambda_{\max, 3})$ [nm]	$p$ [bar]	$(\lambda_{\max, 3} \pm \Delta\lambda_{\max, 3})$ [nm]
100	$407,41 \pm 0,84$	250	$411,34 \pm 0,58$
125	$408,77 \pm 0,27$	275	$411,56 \pm 0,63$
150	$409,62 \pm 0,42$	300	$411,87 \pm 0,72$
175	$410,14 \pm 0,50$	325	$412,07 \pm 0,84$
200	$410,53 \pm 0,55$	350	$412,34 \pm 0,83$
225	$411,04 \pm 0,48$	375	$412,51 \pm 0,89$

Tabelle IV.21: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max, 3}$  der A (0-2)-Bande ( $k = 3$ ) der bei verschiedenen Drücken  $p$  gemessenen Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid mit Größtfehler  $\Delta\lambda_{\max, 3}$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).



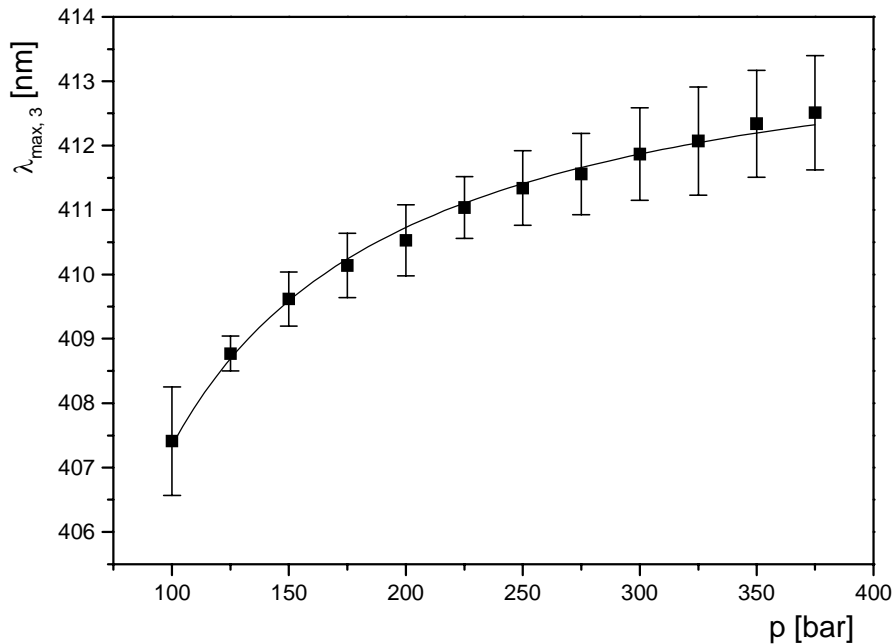


Abbildung IV.17: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max,3}$  der A (0-2)-Bande ( $k = 3$ ) der Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).

Abbildung IV.18 zeigt eine Auftragung der Wellenlängen  $\lambda_{\max,5}$ ,  $\lambda_{\max,4}$  und  $\lambda_{\max,3}$  der Einzelbanden A (0-0), A (0-1) bzw. A (0-2) (siehe die Tabn. IV.19, IV.20 bzw. IV.21), die aus den Bandenanalysen zu den Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin erhalten wurden, gegen die relevante Dichte  $\rho$  (siehe Tab. IV.17) des Lösungsmittels überkritisches Kohlendioxid. Man erkennt, daß in allen drei Fällen eindeutig ein linearer Zusammenhang erfüllt ist. Er läßt sich gemäß Gleichung IV.2 unter Substitution von  $\lambda_{\max}$  durch  $\lambda_{\max,k}$  formulieren. Die Achsenabschnitte  $a$  und Steigungen  $b$  der Bestgeraden wurden durch lineare Regressionen, welche mit dem Computerprogramm Microcal™ Origin™ Version 5.0 durchgeführt wurden, ermittelt. Im gleichen Zuge wurden auch die zugehörigen Korrelationskoeffizienten  $r$  bestimmt. Tabelle IV.18 zeigt die durch die Anwendung des Optimierungsverfahrens erhaltenen Ergebnisse. Die errechneten Korrelationskoeffizienten  $r$  stehen allesamt für einen hohen Grad an Linearität. Aus den bestimmten Steigungen und aus Abbildung IV.18 erkennt man, daß die drei Geraden annähernd parallel verlaufen. Im Mittel hat  $b$  einen Wert von  $18,67 \text{ (nm} \cdot \text{mL) / g}$ . Die größte relative Abweichung davon beträgt 13,8 %. Die gleichmäßige Verschiebung der Wellenlängen  $\lambda_{\max,k}$  erklärt sich dadurch, daß die drei Banden A (0-0), A (0-1) und A (0-2) einer Schwingungsprogression ein und desselben elektronischen Überganges ( $\pi-\pi^*$ ) zugeordnet werden können. Die Polarität von überkritischem Kohlendioxid wird durch eine Erhöhung der Dichte gesteigert (siehe Punkt II.3.1.1). Weil der angeregte elektronische Zustand des  $\pi-\pi^*$ -Überganges dipolarer ist als der entsprechende Grundzustand, kommt es somit durch die Zunahme des Drucks bei gleichbleibender Temperatur zu dessen relativer energetischer Stabilisierung. Folglich wird eine Verringerung der Anregungsenergien bewirkt, was wiederum die Zunahme der  $\lambda_{\max,k}$ -Werte erklärt. Zwischen den Geraden in Abbildung IV.18 liegen ungefähr gleiche energetische Abstände. Dies ergibt sich so als Folge der Anwendung des Bandenanalyse-Verfahrens. Aus den 53 angefertigten Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ bar} \leq p \leq 375 \text{ bar}$ ) wurde die Schwingungsfrequenz des angeregten elektronischen Zustands zu  $(1428,1 \pm 40,4) \text{ cm}^{-1}$  be-

stimmt. Zur Vereinfachung wurde bei den Auswertungen von der Anwendbarkeit des Modells des harmonischen Oszillators ausgegangen, und folglich wurden die energetischen Abstände zwischen den vibronischen Banden der Übergänge 0-0 und 0-1 sowie 0-1 und 0-2 jeweils gemittelt. Als Vergleichswert sei erneut das Meßergebnis von Ehrenfreund [553] und Mitarbeitern herangezogen, die aus einem Absorptionsspektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in p-Xylol bei Raumtemperatur die Schwingungsfrequenz des angeregten elektronischen Zustands zu  $1370\text{ cm}^{-1}$  bestimmten. Der zuletzt in dieser Arbeit ermittelte Wert weicht hiervon um lediglich 4,2 % ab. Er kommt auch der Frequenz der C=C-Streckschwingung von  $1525\text{ cm}^{-1}$  recht nahe, welche bezüglich des betreffenden elektronischen Überganges stark Franck-Condon-aktiv ist und welche dominierend für die beobachtbare Schwingungsprogression zu sein scheint [553]. Es paßt auch ins Bild, daß er im Vergleich mit der zuletzt genannten Größe von einem etwas geringeren Betrag ist, so wie dies für den elektronisch angeregten Zustand zu erwarten ist.

Bandenbezeichnung gemäß Abb. IV.10	Banden- nummer $k$	Symbol in Abb. IV.14	$a$ [nm]	$b$ [(nm · mL)/ g]	$r$
A (0-0)	5	○	447,68	20,74	0,99786
A (0-1)	4	△	420,24	19,16	0,99711
A (0-2)	3	□	397,04	16,10	0,99617

Tabelle IV.22: Ergebnisse der linearen Regressionen zu den Auftragungen in Abbildung IV.18 ( $a$ : Achsenabschnitt,  $b$ : Steigung,  $r$ : Korrelationskoeffizient).

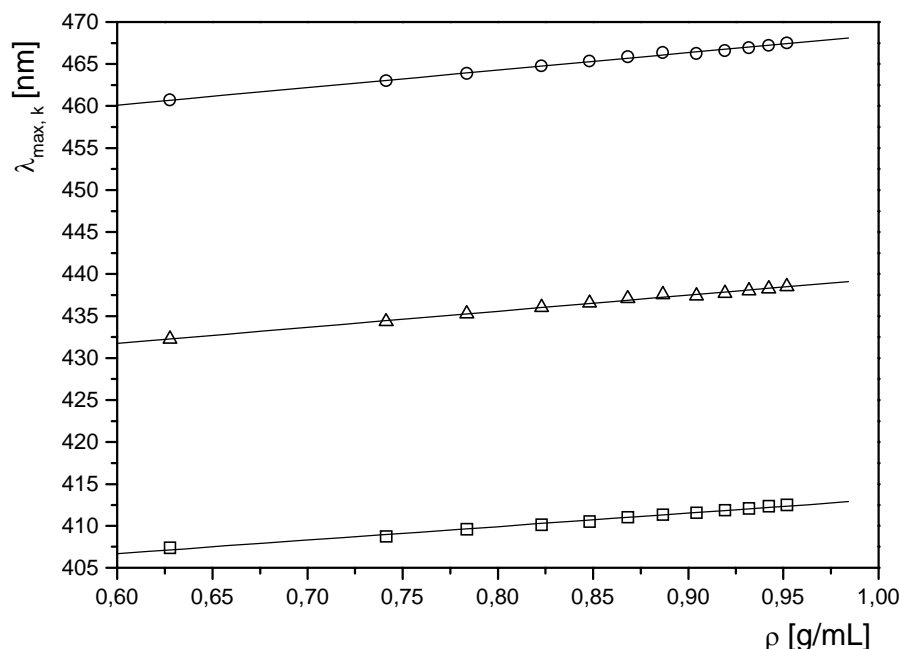


Abbildung IV.18: Auftragung der Wellenlängen  $\lambda_{\max,k}$  der (○) A (0-0)-Bande ( $k = 5$ ), (△) A (0-1)-Bande ( $k = 4$ ) und (□) A (0-2)-Bande ( $k = 3$ ), die aus den Bandenanalysen zu den Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin erhalten wurden, gegen die Dichte  $\rho$  des Lösungsmittels überkritisches Kohlendioxid ( $\Theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ bar} \leq p \leq 375\text{ bar}$ ).

Tabelle IV.23 gibt die bei den verschiedenen Drücken  $p$  sich ergebenden  $\lambda_{\max, 2}$ -Werte mit ihren zugehörigen Größtfehlern  $\Delta\lambda_{\max, 2}$  für die Bande B mit der Bandennummer 2 wieder. Die Daten werden durch Abbildung IV.19 veranschaulicht. Es läßt sich keine eindeutige Verschiebung der Bande auf eine Steigerung des Drucks hin feststellen.

$p$ [bar]	$(\lambda_{\max, 2} \pm \Delta\lambda_{\max, 2})$ [nm]	$p$ [bar]	$(\lambda_{\max, 2} \pm \Delta\lambda_{\max, 2})$ [nm]
100	$413,05 \pm 5,27$	250	$416,05 \pm 12,67$
125	$417,93 \pm 1,29$	275	$412,74 \pm 10,04$
150	$416,28 \pm 10,07$	300	$412,39 \pm 10,63$
175	$416,63 \pm 10,96$	325	$412,60 \pm 10,81$
200	$416,39 \pm 12,42$	350	$412,39 \pm 11,20$
225	$415,92 \pm 12,27$	375	$412,64 \pm 11,07$

Tabelle IV.23: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max, 2}$  der B-Bande ( $k = 2$ ) der bei verschiedenen Drücken  $p$  gemessenen Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid mit Größtfehler  $\Delta\lambda_{\max, 2}$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).

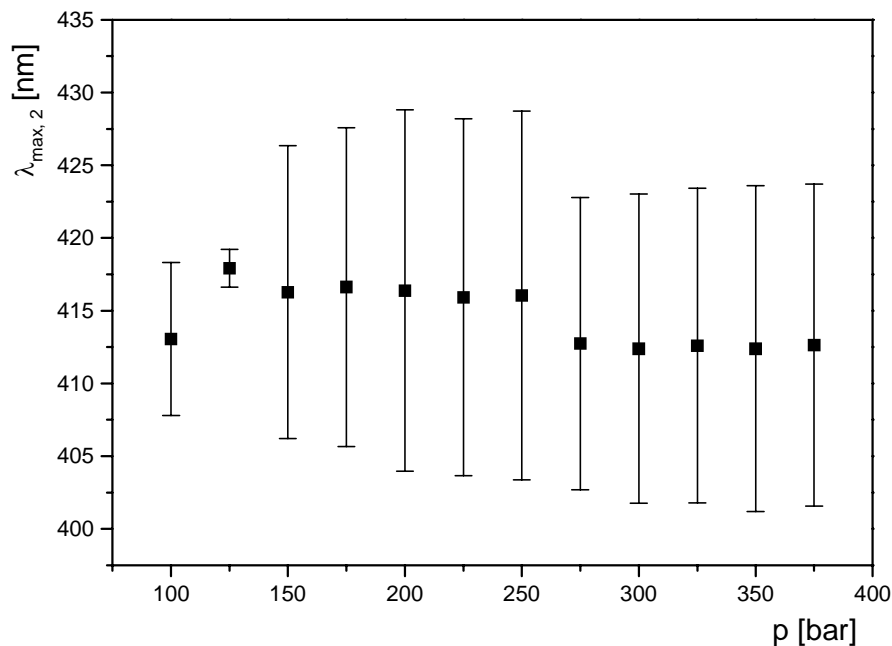


Abbildung IV.19: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max, 2}$  der B-Bande ( $k = 2$ ) der Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).

Tabelle IV.24 gibt die  $\lambda_{\max, 1}$ -Werte mit ihren zugehörigen Größtfehlern  $\Delta\lambda_{\max, 1}$  für die Bande Z mit der Bandennummer 1 wieder, die sich durch die Bandenanalyse-Auswertungen an den bei den verschiedenen Drücken  $p$  aufgenommenen Spektren ergaben. Die Daten werden durch Abbildung IV.20 veranschaulicht. Die Bande behält über den gesamten untersuchten Druckbereich hinweg im wesentlichen ihre Position bei. Dieses Verhalten des (Z)-Peaks von  $\beta$ -Carotin beobachteten schon Hui [499] und Mitarbeiter. Offensichtlich wird der betreffende elektronische Übergang durch die Polarität des Lösungsmittels nicht so stark beeinflusst. Es ist

anzunehmen, daß ein größerer Druckbereich überschritten werden muß, um eine Verschiebung eindeutig ausmachen zu können.

$p \text{ [bar]}$	$(\lambda_{\max,1} \pm \Delta\lambda_{\max,1})[\text{nm}]$	$p \text{ [bar]}$	$(\lambda_{\max,1} \pm \Delta\lambda_{\max,1})[\text{nm}]$
100	$314,64 \pm 19,21$	250	$323,30 \pm 5,42$
125	$322,13 \pm 6,26$	275	$324,06 \pm 5,60$
150	$322,54 \pm 5,55$	300	$323,88 \pm 6,93$
175	$322,90 \pm 6,06$	325	$324,40 \pm 5,95$
200	$323,91 \pm 5,34$	350	$325,24 \pm 4,79$
225	$323,03 \pm 5,78$	375	$325,37 \pm 4,28$

Tabelle IV.24: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max,1}$  der Z-Bande ( $k = 1$ ) der bei verschiedenen Drücken  $p$  gemessenen Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid mit Größtfehler  $\Delta\lambda_{\max,1}$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).

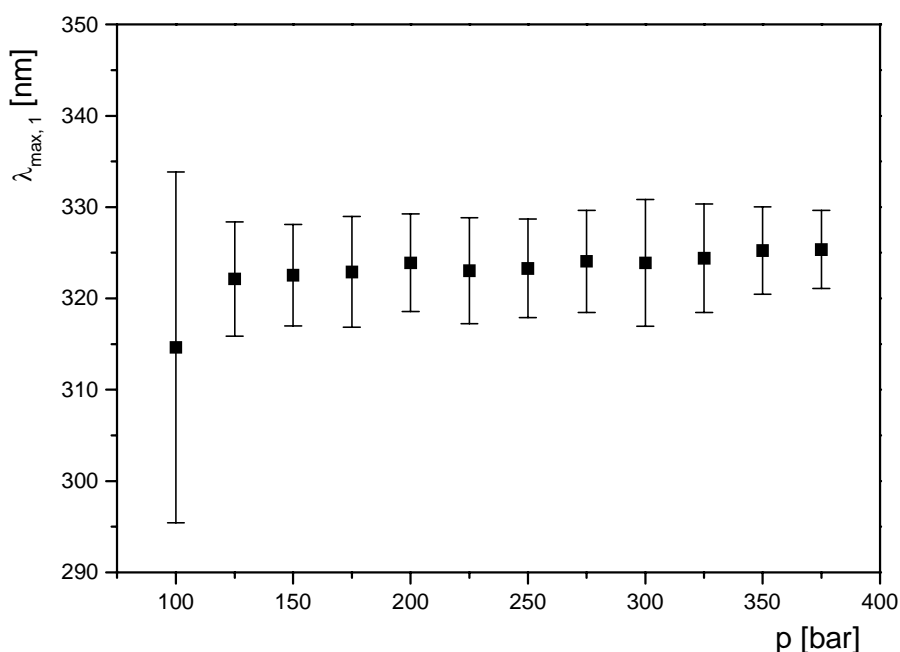


Abbildung IV.20: Bandenanalyse-Parameter  $\lambda_{\max,1}$  der Z-Bande ( $k = 1$ ) der Absorptionsspektren von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid in Abhängigkeit vom Druck  $p$  ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ).

Wenn ein Absorptionsspektrum von einer Substanz in komprimiertem Kohlendioxid erstellt werden soll, dann kann dies auf einfache Weise dadurch erfolgen, daß ein Meßablauf, wie er unter Punkt III.3.8.1.2 beschrieben wurde, durchgeführt wird. Dabei ist die interessierende Verbindung während der Hauptmessung in den Druckbehälter hinein zu injizieren. Handelt es sich um einen Feststoff, dann muß hierfür ein Lösungsvermittler verwendet werden. Nach Beendigung des Meßablaufs kann anschließend auf der Registerseite „2D-Darstellungen“ ein Extinktionsspektrum aus den erhaltenen Meßdaten ausgewählt und untersucht werden. Soll ein Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin erstellt werden, dann ist zum Beispiel n-Hexan ein geeigneter Lösungsvermittler. Wie alle anderen für den gleichen Zweck verwendbaren Substanzen wird es aber als Cosolvens die physikalischen Eigenschaften des Mediums im Druckbehälter beeinflussen.

Welche Auswirkung die Gegenwart von n-Hexan auf das resultierende Absorptionsspektrum von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid hat, zeigen einige Messungen, die nach dem unter Punkt III.3.8.1.3 beschriebenen Verfahren vorgenommen wurden. Sie wurden folgendermaßen erstellt: Zuerst wurde unter den relevanten Druck- und Temperaturbedingungen jeweils ein Referenzintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Neben überkritischem Kohlendioxid befanden sich hierbei noch 5 mL n-Hexan im Druckbehälter. Danach folgte jeweils die Erstellung eines Hauptintensitätsspektrums. Hierzu wurden zunächst 5 mL einer Lösung von all-trans- $\beta$ -Carotin in n-Hexan mit der Konzentration  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  auf den Boden der Druckbehälterkammer gegeben. Danach erfolgte eine Druckbeaufschlagung, und es wurden die betreffenden Druck- und Temperaturbedingungen eingestellt. Um alle eingesetzten Substanzen vollständig und relativ schnell im Kohlendioxid zu lösen, wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) gerührt. Schließlich wurde das Hauptintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Die Normierung davon wurde jeweils mit Bezug auf das entsprechende Referenzintensitätsspektrum im Wellenlängenintervall von 619 nm bis 620 nm vorgenommen. Anschließend wurden die Extinktionsspektren angefertigt. Insgesamt wurden neun Messungen bei einer Temperatur von 35 °C und über einen Druckbereich von ca. 110 bar bis ca. 300 bar hinweg durchgeführt. Alle erhaltenen Extinktionsspektren wurden einer Bandenanalyse unterzogen, um an den dadurch erhaltenen Summenkurven nach einer Grundlinienkorrektur Auswertungen vorzunehmen. Tabelle IV.25 zeigt, welche Wellenlängen  $\lambda_{\text{max}}$  sich für die höchsten Maxima der Absorptionsspektren von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid mit der n-Hexan-Beimischung von 5 mL bei verschiedenen Drücken  $p$  ergaben. In Abbildung IV.21 sind die Daten graphisch dargestellt. Zum Vergleich sind im Diagramm außerdem die Wellenlängen  $\lambda_{\text{max}}$  für die höchsten Maxima der Absorptionsspektren von all-trans- $\beta$ -Carotin in reinem überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40 \text{ °C}$ ), die oben bereits vorgestellt wurden (siehe Tab. IV.14), in Abhängigkeit vom Druck  $p$  eingetragen. Die Parameter  $A$  und  $B$  der in Abbildung IV.21 auch gezeigten hyperbolischen Fitkurven nach Gleichung IV.1 betragen hinsichtlich der Werte für das hexanhaltige Lösemedium 441,103 nm bzw. 1,808 bar und bezüglich des reinen überkritischen Kohlendioxids 440,137 nm bzw. 1,975 bar.

Tabelle IV.25: Wellenlänge  $\lambda_{\text{max}}$  des höchsten Maximums im Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid mit 5 mL n-Hexan-Beimischung bei verschiedenen Drücken  $p$  ( $\Theta = 35 \text{ °C}$ ).

$p [\text{bar}]$	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$
111,0	433,97
144,7	435,79
162,7	436,38
175,0	436,52
200,0	437,05
230,0	437,58
250,0	437,88
275,0	438,22
301,0	438,59

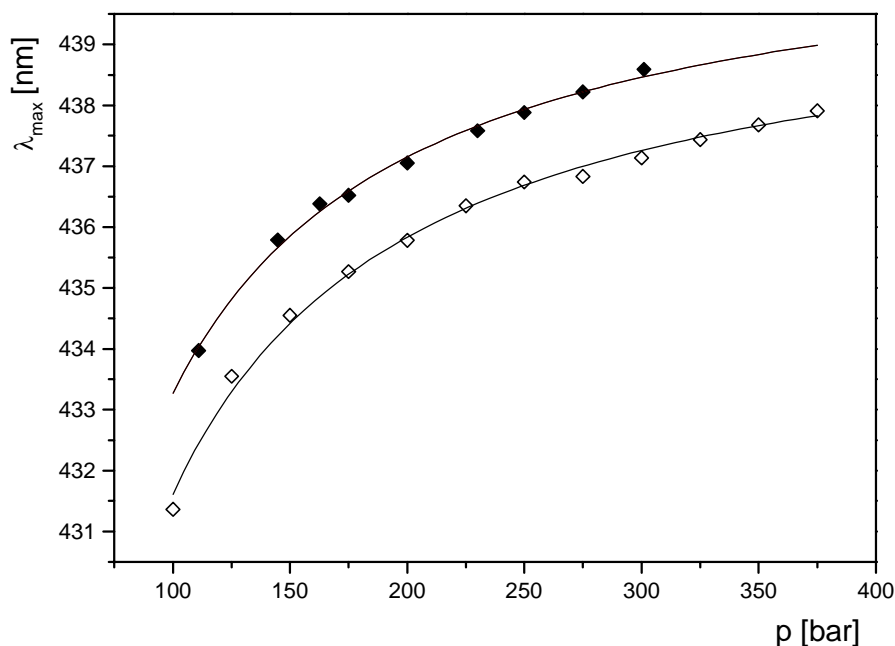


Abbildung IV.21: Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  des höchsten Maximums im Absorptionsspektrum von  $\beta$ -Carotin in Abhängigkeit vom Druck  $p$ ; (♦) Solvens: überkritisches Kohlendioxid mit 5 mL n-Hexan-Beimischung ( $\Theta = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); (◇) Solvens: reines überkritisches Kohlendioxid ( $\Theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Aus den Daten in den Tabellen IV.25 und IV.14 und aus Abbildung IV.21 wird ersichtlich, daß die  $\lambda_{\max}$ -Werte für die höchsten Maxima der Absorptionsspektren von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid mit der n-Hexan-Beimischung von 5 mL alle um 1 nm bis 2 nm höher sind als die im hexanfreien Solvens bei gleichem Druck  $p$ . Diese Bathochromie läßt sich darauf zurückführen, daß die Polarität des Lösemediums durch den n-Hexan-Zusatz gesteigert wird. Weil der angeregte elektronische Zustand des  $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges von all-trans- $\beta$ -Carotin dipolarer ist als der entsprechende Grundzustand, kommt es damit zu dessen relativer energetischer Stabilisierung. Folglich wird eine Verringerung der Anregungsenergien bewirkt, was wiederum die Zunahme der  $\lambda_{\max}$ -Werte erklärt. Die Auswirkung des Temperaturunterschiedes von  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  zwischen den beiden Meßreihen kann aufgrund der oben bereits erwähnten Erkenntnisse von Hui [499] und Mitarbeitern als vernachlässigbar gering angesehen werden. Ähnlich wie die Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  der höchsten Maxima der Absorptionsspektren von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid mit 5 mL n-Hexan-Beimischung verhielten sich auch die Wellenlängen  $\lambda_{\max, k}$  der Einzelbanden A (0-0), A (0-1) und A (0-2). Im Vergleich mit den entsprechenden Daten, welche sich auf die Messungen in hexanfreiem überkritischem Kohlendioxid beziehen (siehe die Tabn. IV.19, IV.20 und IV.21), waren sie alle um  $0,5\text{ nm}$  bis  $2,5\text{ nm}$  höher. Die beobachtbare Schwingungsfrequenz des angeregten elektronischen Zustandes ließ sich aus der Spektrenreihe zu  $(1409,8 \pm 34,2)\text{ cm}^{-1}$  bestimmen (Lit:  $1370\text{ cm}^{-1}$  [553], rel. Abw.: 2,9 %).

## IV.2.1.2 Iod

Elementares Iod bildet schwarzgraue, graphitartige, metallglänzende Schuppen, welche sich schon bei Raumtemperatur allmählich verflüchtigen [77, 396]. In unpolaren Lösungsmitteln löst sich die Substanz sehr gut [63]. Sie liegt dort in Form von  $I_2$ -Molekülen vor, welche über kein permanentes Dipolmoment verfügen. Wie der hohe Dampfdruck von festem Iod schon vermuten läßt, ist es auch in überkritischem Kohlendioxid gut löslich [171]. In der Literatur scheinen bislang keine Berichte über absorptionsspektrophotometrische Untersuchungen an dieser Substanz in diesem Solvens vorzuliegen.

Die Anfertigung von Extinktionsspektren von Iod in reinem überkritischem Kohlendioxid geschah folgendermaßen: Zuerst wurde mit dem Lösungsmittel allein als Autoklavenbefüllung unter den relevanten Druck- und Temperaturbedingungen ein Referenzintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Danach folgte die Erstellung eines Hauptintensitätsspektrums. Hierzu wurde zunächst eine genau abgewogene Menge<sup>65</sup> an kristallinem Iod auf den Boden der Druckbehälterkammer gegeben, und anschließend wurde der Autoklav thermostatisiert und dann unter Druck gesetzt. Um den Feststoff vollständig und relativ schnell im Kohlendioxid zu lösen, wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.6) gerührt. Es ergab sich ein violett gefärbter Autoklaveninhalt. Mit Erreichen der betreffenden Druck- und Temperaturbedingungen wurde das Hauptintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Die Normierung davon wurde jeweils mit Bezug auf das entsprechende Referenzintensitätsspektrum im Wellenlängenintervall von 619 nm bis 620 nm vorgenommen. Anschließend wurden die Extinktionskurven errechnet.

Abbildung IV.22 zeigt das Absorptionsspektrum einer Lösung von Iod in reinem überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 40 °C und einem Druck von 375 bar. Die Konzentration  $c_{I_2}^{CO_2}$  der Substanz betrug aufgrund einer Einwaage von 13,4 mg ( $M_{I_2} = 253,81 \text{ g/mol}$ )  $5,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ . Es kann als sicher angenommen werden, daß das gesamte eingesetzte Iod rückstandsfrei vom Solvens aufgenommen vorlag. Diese Aussage erlauben einschlägige Löslichkeitsdaten von Fang [558] und Mitarbeitern sowie die Tatsache, daß der Inhalt des Druckbehälters vor Erstellung des Spektrums gut durchmischt worden war. Zwischen ca. 620 nm und ca. 430 nm liegt eine breite Absorption vor, für die sich das Maximum durch einen Wertevergleich bei 520 nm lokalisieren ließ. Aus der an dieser Stelle vorliegenden Extinktion von 0,51 läßt sich auf einen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{I_2, \max}^{CO_2}(520 \text{ nm})$  von  $241 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$  schließen ( $d = 4 \text{ cm}$ ). Bei einer im Wellenlängenbereich von 430 nm bis 620 nm durchgeführten Bandenanalyse wurden eine einzige Bande mit der Nummer  $k$  gleich 1 und eine veränderliche Grundlinie berücksichtigt. Dadurch ließ sich eine sehr gut an die Meßwerte angepaßte Summenkurve erzeugen. Die Parameter für die Einzelbande ergaben sich folgendermaßen: Die Wellenlänge  $\lambda_{\max, 1}$  des Maximums wurde zu 519,89 nm, die Höhe der dortigen Extinktion  $E_{\max, 1}$  zu 0,52 und die Halbwertsbreite  $\Delta\lambda_{1/2, 1}$  zu 86,83 nm bestimmt. Hinsichtlich der veränderlichen Grundlinie errechneten sich ein Achsenabschnitt von -0,07833 und eine Steigung von  $0,00012 \text{ nm}^{-1}$ . Bezieht man sich bei der Ermittlung des Extinktionskoeffizienten an der Stelle des Maximums der breiten Bande von Iod auf den Parameter  $E_{\max, 1}$ , so ergibt sich für  $\varepsilon_{I_2, \max}^{CO_2}(519,89 \text{ nm})$  ein Resultat von  $246 \text{ L/(mol} \cdot \text{cm)}$ . Zwischen ca. 430 nm und ca. 280 nm liegt in der gemessenen Absorptionskurve ein allmählicher Anstieg in der Extinktion von 0 bis auf 0,08 vor. Im anschließenden Wellenlängenbereich unterhalb von ca. 280 nm scheint eine weitere Absorption aufzutreten. Dies untermauern auch

<sup>65</sup> Benützung einer Analysenwaage (Typ H 14) der Firma Mettler (Giessen); Genauigkeit:  $\pm 0,1 \text{ mg}$

Literaturspektren von Iod in den Lösungsmitteln 1,2-Dichlorethan, p-Xylol und Wasser von Buckles [559], Ehrenfreund [553] bzw. Awtrey [560] sowie ihren jeweiligen Mitarbeitern. Wegen der im betreffenden Wellenlängenbereich vorliegenden geringen Lichtintensitätswerte liegen dort jedoch starke Störungen in der gemessenen Extinktionskurve vor (siehe Punkt III.3.8.1.3), was genauere Aussagen unmöglich macht.

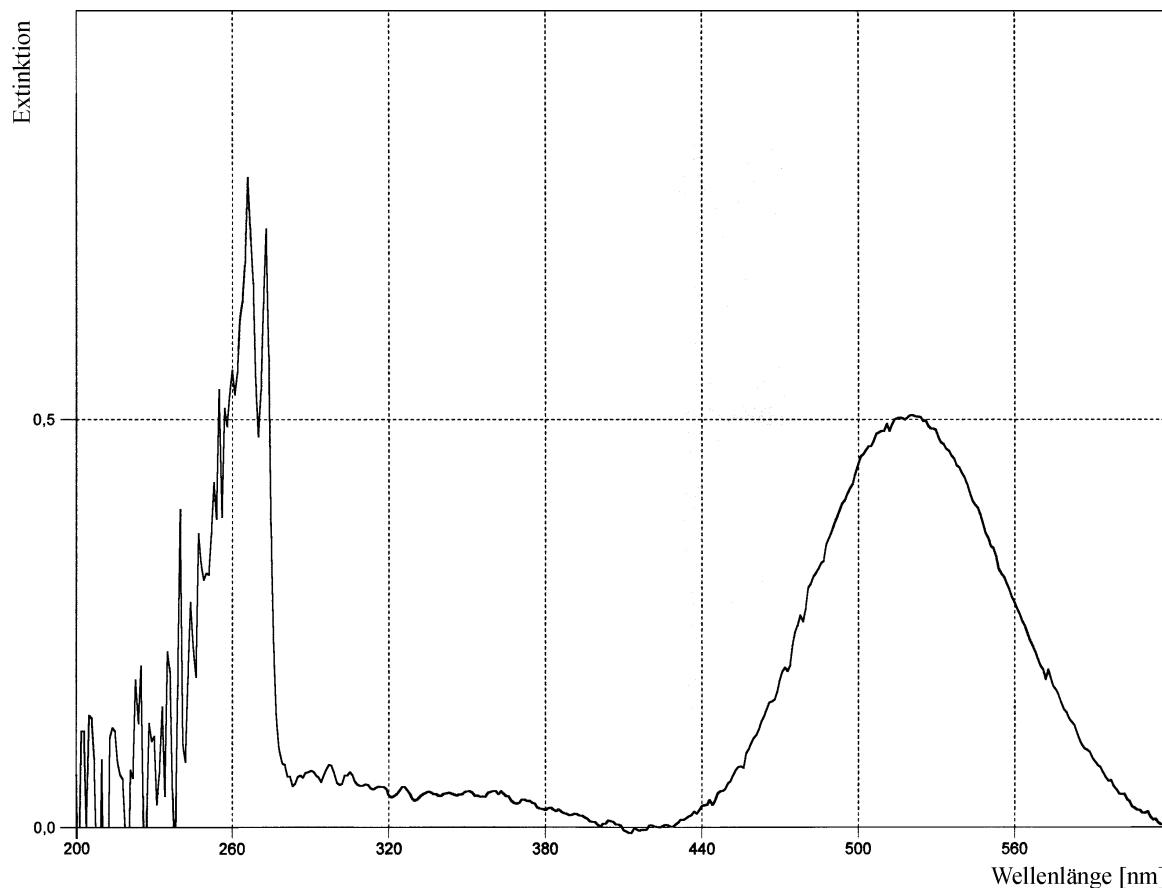


Abbildung IV.22: Extinktionsspektrum von Iod in überkritischem Kohlendioxid  
( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ;  $p = 375\text{ bar}$ ;  $c_{\text{I}_2}^{\text{CO}_2} = 5,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ ).

Bei einer gleichbleibenden Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  wurden weitere Messungen bei Drücken zwischen 100 bar und 375 bar durchgeführt. Es wurde dabei festgestellt, daß sich das Maximum der gut auswertbaren breiten Absorption von Iod mit steigendem Druck und zunehmender Dichte hypsochrom verschiebt. Die durch die Messungen erhaltenen Spektren wurden jeweils einer Bandenanalyse im Wellenlängenbereich von 430 nm bis 620 nm mit Berücksichtigung einer einzelnen Bande mit der Nummer  $k$  gleich 1 und einer veränderlichen Grundlinie unterzogen. Tabelle IV.26 gibt die dadurch gewonnenen Werte für die Wellenlängen  $\lambda_{\text{max},1}$  bei den verschiedenen Drücken  $p$  und den zugehörigen Dichten  $\rho$  von überkritischem Kohlendioxid wieder. Letztere wurden mit Hilfe des entwickelten Computerprogrammes berechnet (siehe Punkt III.3.8.1.6). In Abbildung IV.23 sind die ermittelten Wellenlängen  $\lambda_{\text{max},1}$  gegen die jeweilige Dichte  $\rho$  des Lösungsmittels aufgetragen. Man erkennt, daß die Daten einigermaßen gut einen linearen Zusammenhang gemäß Gleichung IV.2, in welcher  $\lambda_{\text{max}}$  durch  $\lambda_{\text{max},k}$  substituiert werden kann, erfüllen. Der Achsenabschnitt  $a$  und die Steigung  $b$  der in Abbildung IV.23 auch eingezeichneten Bestgerade wurden durch eine lineare Regression, welche mit dem Computerprogramm Microcal™ Origin™ Version 5.0 durchgeführt wurde, ermittelt. Die Werte ergaben sich zu 529,42 nm bzw.  $-9,80 \text{ (nm} \cdot \text{mL)/g}$ . Der im



gleichen Zuge auch errechnete Korrelationskoeffizient  $r$  beträgt  $-0,99226$ . Er steht für einen relativ hohen Grad an Linearität.

$p$ [bar]	$\rho$ [g / mL]	$\lambda_{\max,1}$ [nm]
100	0,6278	523,10
125	0,7412	522,19
150	0,7836	521,78
175	0,8229	521,50
200	0,8481	521,25
225	0,8683	521,01

$p$ [bar]	$\rho$ [g / mL]	$\lambda_{\max,1}$ [nm]
250	0,8867	520,83
275	0,9044	520,60
300	0,9193	520,44
325	0,9320	520,24
350	0,9423	520,06
375	0,9518	519,89

Tabelle IV.26: Wellenlänge  $\lambda_{\max,1}$  der Einzelbande, welche zu den Absorptionsspektren von Iod in überkritischem Kohlendioxid mittels Bandenanalyse erhalten wurde, bei verschiedenen Drücken  $p$  und den jeweils zugehörigen Dichten  $\rho$  bei einer Temperatur von  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

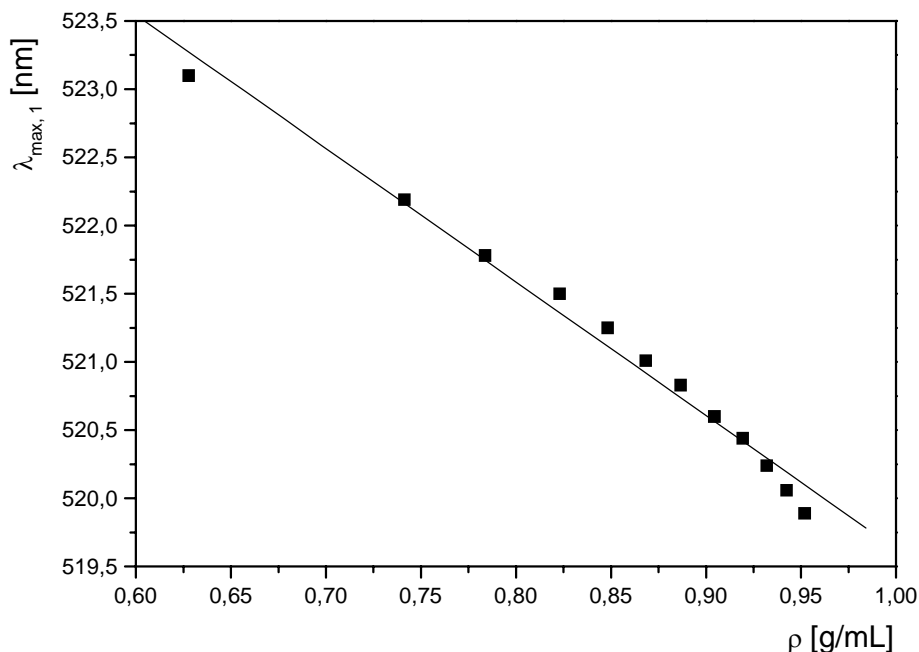


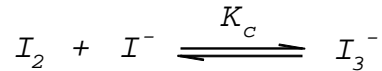
Abbildung IV.23: Auftragung der Wellenlänge  $\lambda_{\max,1}$  der Einzelbande, welche zu den Absorptionsspektren von Iod mittels Bandenanalyse erhalten wurde, gegen die Dichte  $\rho$  des Lösungsmittels überkritisches Kohlendioxid ( $\Theta = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ bar} \leq p \leq 375\text{ bar}$ ).

Die beobachtete hypsochrome Verschiebung [520, 526] des Absorptionsmaximums von Iod in überkritischem Kohlendioxid mit steigendem Druck bei gleichbleibender Temperatur läßt sich folgendermaßen erklären: Mit einer Zunahme der Dichte des Solvens geht eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität einher (siehe Punkt II.3.1.1). Dadurch wird der Grundzustand des betreffenden elektronischen Überganges stärker stabilisiert als der zugehörige angeregte Zustand. Folglich wird mit steigender Dichte von überkritischem Kohlendioxid der energetische Abstand zwischen den beiden Energieniveaus größer, und die Absorption verschiebt sich dementsprechend zu kürzerer Wellenlänge hin. Die gemachte Beobachtung, daß eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität eine Hypsochromie bewirkt, steht auch im Einklang mit Literaturangaben. Die Solventien 1,2-Dichlorethan, p-Xylol und Wasser sind allesamt polarer als überkritisches Kohlendioxid. Man erwartet daher, daß das relevante Absorptionsmaximum von Iod darin stets bei einer geringeren Wellenlänge liegt. Tatsächlich geben Buckles [559],

Ehrenfreund [553] und Awtrey [560] sowie ihre jeweiligen Mitarbeiter die betreffenden  $\lambda_{\max}$  - Positionen zu ca. 500 nm, 496 nm bzw. 460 nm an ( $\Theta = 25^\circ\text{C}$ ).

#### IV.2.1.3 Iod und Kaliumtriiodid in einem durch Perfluoropolyetherammonium-carboxylat gebildeten mizellären w/c-System

Iod ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Wäßrige Lösungen von Kaliumiodid nehmen es jedoch leicht auf. Iod  $\text{I}_2$  bildet nämlich in Wasser zusammen mit Iodidionen  $\text{I}^-$  gut lösliche Triiodid-Komplexe  $\text{I}_3^-$ .

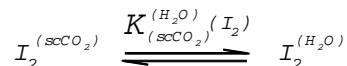


Die Komplexbildungskonstante  $K_c$  dieser homogenen Gleichgewichtsreaktion läßt sich formulieren zu:

$$K_c = \frac{c_{\text{I}_3^-}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot y_{\text{I}_3^-}^{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{I}^-}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot y_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot y_{\text{I}^-}^{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Gl. IV.3}$$

Hierin sind  $c_{\text{I}_3^-}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $c_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  und  $c_{\text{I}^-}^{\text{H}_2\text{O}}$  die Gleichgewichtskonzentrationen der Spezies  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{I}_2$  und  $\text{I}^-$  in der Wasserphase, und  $y_{\text{I}_3^-}^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $y_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  und  $y_{\text{I}^-}^{\text{H}_2\text{O}}$  sind die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten. Werte für die Komplexbildungskonstante  $K_c$  lassen sich für verschiedene Temperaturen aus Daten in einem Artikel von Awtrey [560] und Mitarbeitern erschliessen. Bei  $40^\circ\text{C}$  ergibt sich  $K_c$  zu 472,5 L/mol. Das homogene Gleichgewicht ist also deutlich auf die Seite des farbigen Komplexes  $\text{I}_3^-$  verschoben.

In einem zweiphasigen System, in dem Wasser im Kontakt mit überkritischem Kohlendioxid steht, verteilt sich Iod auf beide Lösungsmittel. Der Gleichgewichtszustand kann ausgedrückt werden durch:



Für die Verteilungskonstante  $K_{\text{scCO}_2}^{\text{H}_2\text{O}}(\text{I}_2)$  dieses heterogenen Gleichgewichts läßt sich formulieren:

$$K_{\text{scCO}_2}^{\text{H}_2\text{O}}(\text{I}_2) = \frac{c_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}} \cdot y_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{I}_2}^{\text{scCO}_2} \cdot y_{\text{I}_2}^{\text{scCO}_2}} \quad \text{Gl. IV.4}$$

Hierin sind  $c_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  und  $c_{\text{I}_2}^{\text{scCO}_2}$  die Gleichgewichtskonzentrationen von Iod in Wasser bzw. überkritischem Kohlendioxid, und  $y_{\text{I}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$  sowie  $y_{\text{I}_2}^{\text{scCO}_2}$  sind die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten. Der Wert der Verteilungskonstante  $K_{\text{scCO}_2}^{\text{H}_2\text{O}}(\text{I}_2)$  kann als relativ klein angenommen werden. Dies begründet sich dadurch, daß sich Iod viel besser in überkritischem Kohlendioxid als in Wasser löst.

Erzeugt man im Druckbehälter der errichteten Apparatur ein zweiphasiges w/c-System ohne Gegenwart eines Tensids, so läßt sich immer nur eine der beiden Phasen absorptionspektrophotometrisch untersuchen. An welcher davon Messungen möglich sind, hängt vom Füllstand mit Wasser ab. Letzterer kann in zweierlei Weise sinnvoll eingestellt werden, und zwar so, daß er entweder tiefer oder höher liegt als die Sichtfenster. Beim hier interessie-

renden System wäre es dann möglich, die Bande von Iod in überkritischem Kohlendioxid oder die Absorptionen von Triiodid in Wasser zu beobachten. Stellt man stattdessen jedoch ein mizelläres w/c-System her, so kann das Verhalten der verschiedenen chemischen Spezies simultan untersucht werden. In einem solchen mikroheterogenen System wird Triiodid durch die dispergierte wäßrige Phase und Iod hauptsächlich durch die kontinuierliche Kohlendioxid-Phase gelöst. Eine makroskopische Phasengrenze, welche einer gleichzeitigen Beobachtung der unterschiedlichen Absorptionsbanden hinderlich ist, liegt nicht mehr vor. Es wurde ein erstes Experiment zur Untersuchung dieses interessanten mizellären w/c-Systems, dessen besonderer Reiz darin liegt, daß sowohl ein homogenes als auch ein heterogenes Gleichgewicht (siehe oben) vorliegt und daß chemische Spezies ionischer und unpolarer Natur simultan gelöst sind, durchgeführt. Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat wurde als Surfactant zur Erzeugung inverser Tensidaggregate ausgewählt.

Auf folgende Art und Weise wurde ein Extinktionsspektrum von Iod und Triiodid in einer mizellären Lösung in überkritischem Kohlendioxid angefertigt: Im ersten Schritt wurde ein Referenzintensitätenspektrum erstellt. Dazu wurden zunächst 1,26 g Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat ( $M = 641 \text{ g/mol}$ ; Wassergehalt: 0,20 Gew.-%) und 0,7 mL einer Kaliumiodid-Lösung der Konzentration 0,1 mol/L auf den Boden der Druckbehälterkammer gegeben. Danach wurde der Autoklav thermostatisiert und dann mit Kohlendioxid befüllt. Es wurden Druck- und Temperaturbedingungen ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ,  $p = 321,5 \text{ bar}$ ) eingestellt, unter denen eine transparente mizelläre Lösung (PFPECOO $\text{NH}_4^+$ : 1,33 Gew.-%;  $W_0 = 19,9$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 13,8$ ) vorlag. Anschließend wurde das Referenzintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Im zweiten Schritt erfolgte die Erstellung eines Hauptintensitätenspektrums. Hierzu wurden zunächst die gleichen Mengen an Tensid und Kaliumiodidlösung wie oben beschrieben und zusätzlich noch 6,7 mg<sup>66</sup> kristallines Iod ( $M = 253,81 \text{ g/mol}$ ) auf den Boden der Druckbehälterkammer gegeben. Danach wurde der Autoklav thermostatisiert und nachfolgend unter Druck gesetzt. Es wurden die gleichen Druck- und Temperaturbedingungen wie bei der Anfertigung des Referenzintensitätenspektrums eingestellt. Die sich ergebende transparente mizelläre Lösung war violett gefärbt. Es wurde daran das Hauptintensitätenspektrum aufgenommen und abgespeichert. Für die Erstellung der beiden Teilmessungen wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.6) gerührt. Dadurch lösten sich die verschiedenen eingesetzten Stoffe vollständig und relativ schnell im Kohlendioxid. Die Normierung des Hauptintensitätsspektrums wurde mit Bezug auf das Referenzintensitätsspektrum im Wellenlängenintervall von 619 nm bis 620 nm vorgenommen. Anschließend wurde die Extinktionskurve erstellt.

In Abbildung IV.24 wird das gemessene Absorptionsspektrum zusammen mit den Resultaten einer Bandenanalyse (siehe Punkt III.3.8.1.4), die im Wellenlängenintervall von 260 nm bis 620 nm durchgeführt wurde, gezeigt. Aufgrund sehr geringer detektierter Lichtintensitäten treten im Bereich unterhalb von 260 nm starke Störungen auf, und erste Beeinträchtigungen sind schon ab ca. 290 nm zu erkennen. Die Bandenanalyse wurde deswegen nicht über den gesamten beobachteten Spektralbereich ausgedehnt. In der gemessenen Extinktionskurve (M in Abb. IV.24) treten im wesentlichen drei Maxima auf. Durch einen Wertevergleich lassen sich ihre charakterisierenden Wellenlängen  $\lambda_{\text{max}}$  zu 289 nm ( $E = 1,08$ ), 352 nm ( $E = 0,86$ ) und 520 nm ( $E = 0,54$ ) bestimmen. Während sich die ersten beiden Maxima auf Absorptionen des Triiodid-Komplexes in der dispergierten Wasserphase zurückführen lassen, wird das zuletzt aufgeführte durch Iod, das in der kontinuierlichen Kohlendioxid-Phase gelöst ist, verursacht. Durch die durchgeführte Bandenanalyse wurden drei Einzelbanden (A, B1, B2 in Abb. IV.24) und eine veränderliche Grundlinie (G in Abb. IV.24) berücksichtigt. Es konnte

<sup>66</sup> Benützung einer Analysenwaage (Typ H 14) der Firma Mettler (Giessen); Genauigkeit:  $\pm 0,1 \text{ mg}$

damit eine Summenkurve (S in Abb. IV.24) erzeugt werden, die sehr gut durch die Meßwerte (M in Abb. IV.24) verläuft. Eine der wenigen Stellen, wo ein Auseinanderhalten ganz gut möglich ist, liegt im Wellenlängenbereich von ca. 400 nm bis ca. 445 nm. Durch eine Kurvendiskussion lassen sich die Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  aus der um die veränderliche Grundlinie korrigierten Summenkurve zu 291,41 nm ( $E = 1,00$ ), 356,51 nm ( $E = 0,78$ ) und 520,09 nm ( $E = 0,50$ ) bestimmen. Tabelle IV.27 zeigt, welche Parameter sich durch die durchgeführte Bandenanalyse (Maximum an Iterationen: 500; Abbruchgröße:  $1 \cdot 10^{-5}$ ) für die drei Einzelbanden ergaben. Bezüglich der veränderlichen Grundlinie wurde bestimmt, daß sie einen Achsenabschnitt von 0,17953 und eine Steigung von  $-0,00028 \text{ nm}^{-1}$  besitzt. Ihr nicht waagerechter Verlauf kann auf einen Verdrillungseffekt der an den seitlichen Fenstern des Druckbehälters angesteckten Lichtleiter zurückgeführt werden (siehe Punkt III.3.6.2.4).

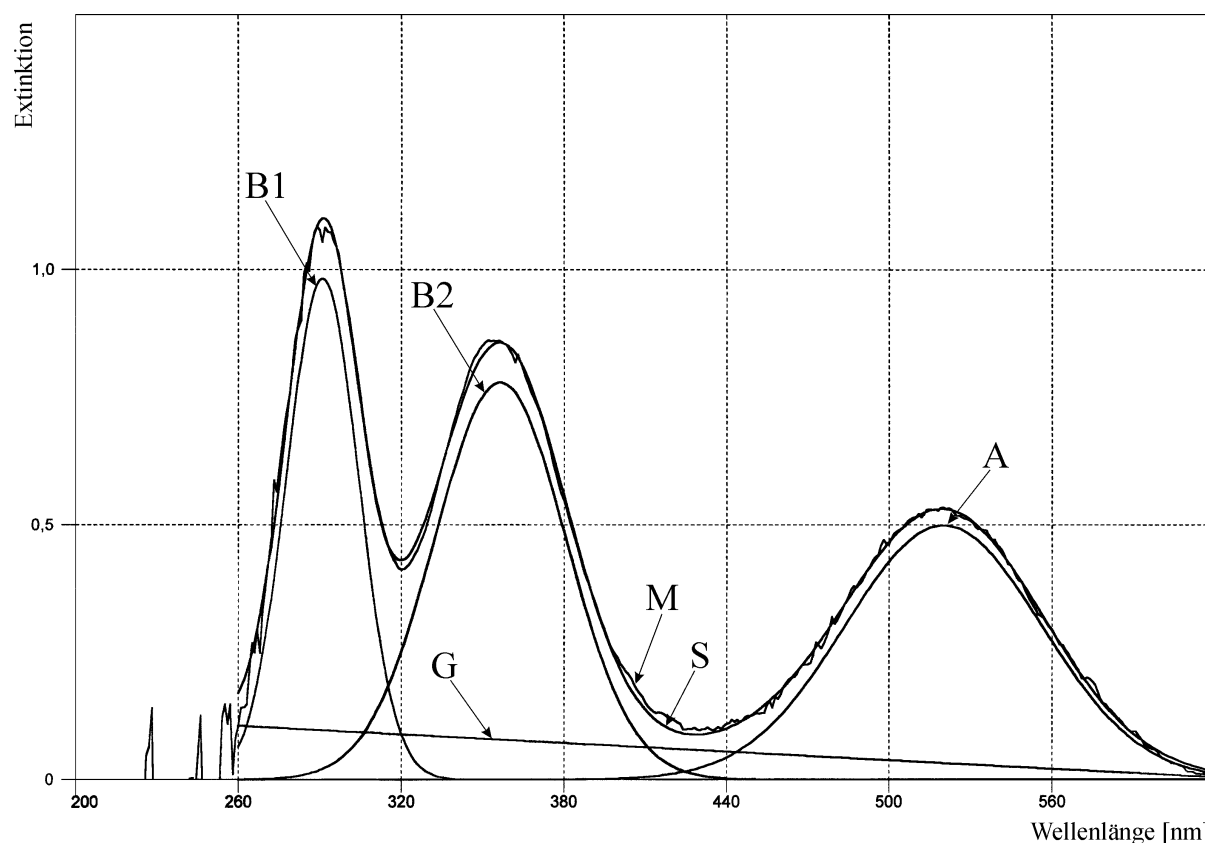


Abbildung IV.24: Gemessenes Extinktionsspektrum von Iod und Kaliumtriiodid in mizellärer Lösung (PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1,33 Gew.-%;  $W_0 = 19,9$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 13,8$ ) in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 40^\circ\text{C}$ ;  $p = 321,5 \text{ bar}$ ) mit den Resultaten einer daran durchgeführten Bandenanalyse (3 Einzelbanden: A, B1 und B2; Grundlinie: G; Summenkurve: S; Meßwerte: M).

Bezeichnung der Bande in Abb. IV.24	Bandennummer $k$	$E_{\max, k}$	$\lambda_{\max, k} [\text{nm}]$	$\Delta\lambda_{1/2, k} [\text{nm}]$
B1	1	0,98	290,98	31,25
B2	2	0,78	356,51	57,21
A	3	0,50	520,09	85,44

Tabelle IV.27: Durch Bandenanalyse ermittelte Parameter für die im Spektrum (siehe Abb. IV.24) von Iod und Kaliumtriiodid in mizellärer Lösung in überkritischem Kohlendioxid berücksichtigten Einzelbanden.

Awtrey [560] und Mitarbeiter geben die Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  für die Maxima in der Absorptionskurve von Triiodid in Wasser zu 287,5 nm und 353,0 nm an ( $\Theta = 25^\circ\text{C}$ ). Die in dieser Arbeit durch einen Wertevergleich direkt aus der gemessenen Extinktionskurve bestimmten entsprechenden Werte stimmen damit am besten überein. Die Abweichungen von den Literaturdaten betragen 1,5 nm bzw. -1 nm. Etwas weniger gut vergleichen sich die Wellenlängen  $\lambda_{\max}$ , welche aus der korrigierten Summenkurve bestimmt wurden. Sie differieren von den Literaturdaten um 3,9 nm bzw. 3,5 nm. Als Gründe für die bei den unterschiedlichen Auswertungen festgestellten geringen Abweichungen der  $\lambda_{\max}$ -Werte können Ungenauigkeiten in der Messung und in den Bestimmungsverfahren sowie ein eventueller Lösungsmiteleinfluß der besonderen wäßrigen Umgebung in der dispergierten Wasserphase aufgeführt werden. Der Einfluß der unterschiedlichen Meßtemperaturen darf als vernachlässigbar gering angesehen werden. Awtrey [560] und Mitarbeiter stellten auf eine Variation der Temperatur hin keine Veränderung des Extinktionskoeffizienten bei 353,0 nm fest, was gleichbedeutend damit ist, daß es zu keiner bemerkbaren Verschiebung des Absorptionsmaximums kommt.

Die durch die ausgeführte Bandenanalyse ermittelte Wellenlänge  $\lambda_{\max, 3}$  (siehe Tab. IV.27) für das Maximum der Absorption von Iod in der kontinuierlichen Kohlendioxid-Phase steht im Einklang mit den Meßergebnissen und Auswertungen unter Punkt IV.2.1.2. Dort wird behandelt, daß die Lage der Absorptionsbande von Iod in überkritischem Kohlendioxid von der Dichte des Lösungsmittels abhängig ist. Es ließ sich feststellen, daß ein linearer Zusammenhang einigermaßen gut erfüllt ist ( $\lambda_{\max, k} = 529,42 \text{ nm} - 9,80 ((\text{nm} \cdot \text{mL}) / \text{g}) \cdot \rho$ ). Bei einer Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  und einem Druck von 321,5 bar besitzt reines Kohlendioxid eine Dichte von 0,9303 g/mL [484, 485]. Damit errechnet sich für diese Bedingungen eine Wellenlänge  $\lambda_{\max, 3}$  von 520,30 nm. Der entsprechende Wert der hier diskutierten Messung in Tabelle IV.27 weicht davon nur um 0,21 nm ab. Viel weniger gut ins Bild paßt die hohe Extinktion  $E_{\max, 3}$  von 0,50 der Bande von Iod in der kontinuierlichen Kohlendioxid-Phase. Mit der eingesetzten Halogenmenge und dem unter Punkt IV.2.1.2 bestimmten Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{I_2, \max}^{CO_2}$  von  $246 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ , der als genau ermittelt angesehen wird, sollte sie sich höchstens mit einem Wert von etwa 0,26 ergeben. Für die große Diskrepanz können mehrere mögliche Gründe aufgeführt werden. Einerseits könnte beim Abwiegen der Substanz ein Fehler gemacht worden sein. Andererseits ist es auch denkbar, daß vom vorhergehenden Experiment her, in dem ebenfalls Iod zum Einsatz kam, Reste des Halogens im Rohrsystem der Apparatur verblieben, so daß deswegen eine erhöhte Menge davon im Spektrum festgestellt wird. Überdies ist zu bedenken, daß bei der hier diskutierten Messung kein reines überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel für Iod vorlag. Vielmehr waren zur Erzeugung eines mizellären w/c-Systems noch Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat und Wasser zugesetzt. Möglicherweise wird dadurch ein hyperchromer Solvenseffekt [526] bewirkt, welcher für die hohe ermittelte Extinktion  $E_{\max, 3}$  verantwortlich ist.

Wegen der bestehenden Unsicherheit hinsichtlich der vorliegenden Stoffmenge an Iod muß auf weitere Auswertungen, die Konzentrationen, Extinktionskoeffizienten und Gleichgewichtskonstanten betreffen, verzichtet werden. Hierbei würden aber ohnehin die verschiedenen schwer einkalkulierbaren Aktivitätskoeffizienten (siehe die Gln. IV.3 und IV.4) unter den vorliegenden Bedingungen Schwierigkeiten bereiten. Um weitere einschlägige Erkenntnisse zu gewinnen, wäre es notwendig, noch eine ganze Reihe zusätzlicher Experimente durchzuführen. Damit sei auch ein Vorschlag für zukünftige Arbeiten mit der errichteten Apparatur gegeben.

#### IV.2.1.4 o-Nitrophenol

Die organische Verbindung o-Nitrophenol [77] liegt bei Raumtemperatur in Form von hellgelben Nadeln oder Prismen vor. Sie entsteht neben p-Nitrophenol bei der Nitrierung von Phenol mit verdünnter Salpetersäure und wird zur Herstellung von Arzneimitteln, Insektiziden, Riechstoffen und Photochemikalien sowie zur Mineralölveredelung verwendet. In reinstem Zustand wird o-Nitrophenol auch als pH-Indikator benützt. Der Farbumschlag vollzieht sich im pH-Bereich zwischen 5,0 und 7,0. In der Phenol-Form ist die Verbindung in Wasser farblos, und als Phenolat ist sie gelb. Für die vorliegende Arbeit ist o-Nitrophenol vor allem im Zusammenhang mit den durchgeführten Experimenten mit Enzymen (siehe Punkt IV.2.6.1) von Bedeutung.

Die Anfertigung von Extinktionsspektren von o-Nitrophenol in reinem überkritischem Kohlendioxid geschah folgendermaßen: Zuerst wurde mit dem Lösungsmittel allein als Autoklavenbefüllung unter den relevanten Druck- und Temperaturbedingungen ein Referenzintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Danach folgte die Erstellung eines Hauptintensitätsspektrums. Hierzu wurde zunächst eine bestimmte Menge von o-Nitrophenol auf einem leichten Schiffchen abgewogen<sup>67</sup>. Von dort wurde die Substanz dann mit Hilfe von Diethylether quantitativ auf den Boden der Druckbehälterkammer gespült. Das Entfernen der Flüssigkeit geschah anschließend durch Einleiten eines schwachen Stromes trockenen Stickstoffs. Danach wurde der Autoklav thermostatisiert und nachfolgend unter Druck gesetzt. Um das o-Nitrophenol vollständig und relativ schnell im Kohlendioxid zu lösen, wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.6) gerührt. Mit Erreichen der betreffenden Druck- und Temperaturbedingungen wurde das Hauptintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Die Normierung davon wurde jeweils mit Bezug auf das entsprechende Referenzintensitätsspektrum im Wellenlängenintervall von 619 nm bis 620 nm vorgenommen. Anschließend wurden die Extinktionskurven erstellt.

Abbildung IV.25 zeigt das Absorptionsspektrum einer Lösung von o-Nitrophenol in reinem überkritischem Kohlendioxid bei einer Temperatur von 31,4 °C und einem Druck von 380 bar. Die Konzentration  $c_{o\text{-Nitrophenol}}^{CO_2}$  der Substanz betrug aufgrund einer Einwaage von 3,5 mg ( $M_{o\text{-Nitrophenol}} = 139,11 \text{ g/mol}$ )  $2,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ . Es kann mit großer Sicherheit angenommen werden, daß das gesamte eingesetzte o-Nitrophenol rückstandsfrei vom Solvens aufgenommen vorlag. Diese Aussage erlauben visuelle Beobachtungen sowie die Tatsache, daß der Inhalt des Druckbehälters vor Erstellung des Spektrums gut durchmischt worden war. Zwischen ca. 420 nm und ca. 300 nm liegt eine relativ breite Absorption vor, für die sich das Maximum durch einen direkt an den Meßdaten vorgenommenen Wertevergleich bei 348 nm lokalisieren ließ. Bei einer im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 620 nm durchgeführten Bandenanalyse wurden eine einzige Bande (A in Abb. IV.25) mit der Nummer  $k$  gleich 1 und eine veränderliche Grundlinie (G in Abb. IV.25) berücksichtigt. Dadurch ließ sich eine sehr gut an die Meßwerte (M in Abb. IV.25) angepaßte Summenkurve (S in Abb. IV.25) erzeugen. Folgende Parameter ergaben sich für die Einzelbande: Die Wellenlänge  $\lambda_{\max,1}$  des Maximums wurde zu 347,41 nm, die Höhe der dortigen Extinktion  $E_{\max,1}$  zu 0,96 und die Halbwertsbreite  $\Delta\lambda_{1/2,1}$  zu 58,03 nm bestimmt. Der nicht ganz waagerechte Verlauf der Grundlinie kann auf einen Verdrillungseffekt der an den seitlichen Fenstern des Druckbehälters angesteckten Lichtleiter zurückgeführt werden (siehe Punkt III.3.6.2.4). Es errechneten sich ein Achsenabschnitt von 0,20523 und eine Steigung von  $-0,00034 \text{ nm}^{-1}$ . Aus der Extinktion  $E_{\max,1}$  an der Stelle des Maximums der in der Bandenanalyse berücksichtigten Absorp-

<sup>67</sup> Benützung einer Analysenwaage (Typ H 14) der Firma Mettler (Giessen); Genauigkeit:  $\pm 0,1 \text{ mg}$

tion (A in Abb. IV.25) von o-Nitrophenol in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 31,4^\circ\text{C}$ ;  $p = 380\text{ bar}$ ) läßt sich auf einen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{o\text{-Nitrophenol}, \text{max}}^{\text{CO}_2}(347,41\text{ nm})$  von  $952\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$  schließen ( $d = 4\text{ cm}$ ). Neben der gut untersuchbaren Bande tritt auf der Seite kürzerer Wellenlängen noch eine weitere Absorption auf. Sie läßt sich einem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Elektronenübergang des aromatischen Rings zuordnen [561]. Weil aber in der Extinktionskurve im Bereich zwischen 280 nm und 200 nm aufgrund geringer gemessener Lichtintensitätswerte starke Störungen vorliegen (siehe Punkt III.3.8.1.3), lassen sich keine sinnvollen Untersuchungen daran vornehmen und folglich auch keine genaueren Aussagen darüber machen.

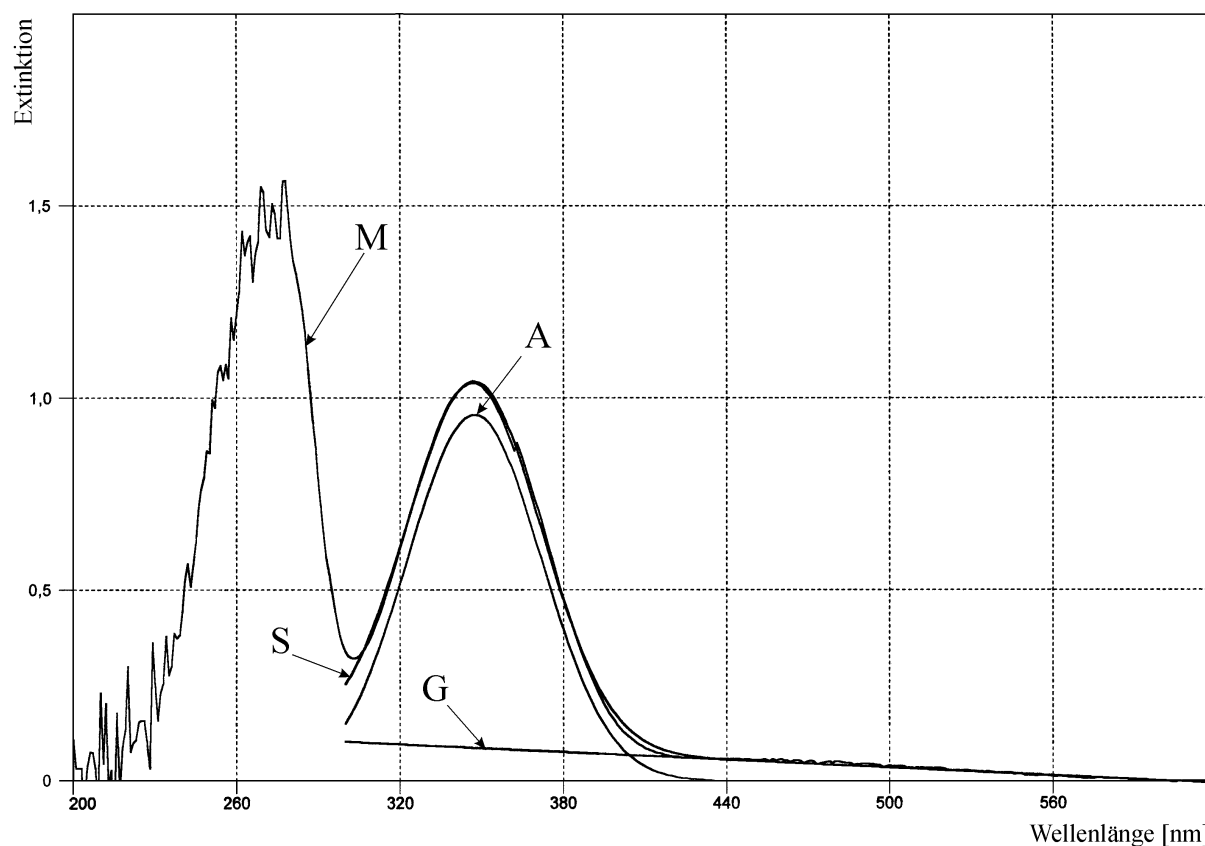


Abbildung IV.25: Extinktionsspektrum von o-Nitrophenol in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 31,4^\circ\text{C}$ ;  $p = 380\text{ bar}$ ;  $c_{o\text{-Nitrophenol}}^{\text{CO}_2} = 2,52 \cdot 10^{-4}\text{ mol/L}$ ).

Die im erstellten Spektrum auftretende relativ breite Absorptionsbande (A in Abb. IV.25) zwischen ca. 300 nm und ca. 420 nm, deren Maximumlage zu 347,41 nm bestimmt wurde, kann auf einen  $n\text{-}\pi^*$ -Elektronenübergang des o-Nitrophenols zurückgeführt werden [561, 562]. Vergleicht man mit Literaturdaten, so stellt man fest, daß sich die Wellenlänge der höchsten Absorption kaum von der in polareren Lösungsmitteln unterscheidet. In Hexan [561], Cyclohexan [561], p-Xylol [561], Diethylether [561], Ethanol [562], Dimethylformamid [561] und Wasser [562] findet sich das entsprechende Extinktionsmaximum bei 345 nm, 348 nm, 350 nm, 348 nm, 347 nm, 345 nm bzw. 351 nm ( $\Theta = 25^\circ\text{C}$ ;  $p = 1\text{ bar}$ ). Offenbar wird die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand des betreffenden elektronischen  $n\text{-}\pi^*$ -Überganges nur vergleichsweise wenig von der Lösungsmittelpolarität beeinflusst. Versuche mit überkritischem Kohlendioxid als Solvens bei verschiedenen Drücken und konstanter Temperatur wurden nicht durchgeführt.

### IV.2.1.5 o-Nitrophenylpalmitat

Die Esterverbindung o-Nitrophenylpalmitat wurde in Experimenten, die in dieser Arbeit beschrieben sind, neben ähnlichen Stoffen als Enzymsubstrat verwendet (siehe Punkt IV.2.6). Ihr Absorptionsverhalten ist deswegen von Interesse.

Die Anfertigung von Extinktionsspektren von o-Nitrophenylpalmitat in reinem überkritischen Kohlendioxid geschah folgendermaßen: Zuerst wurde mit dem Lösungsmittel allein als Autoklavenbefüllung unter den relevanten Druck- und Temperaturbedingungen ein Referenzintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Danach folgte die Erstellung eines Hauptintensitätsspektrums. Hierzu wurde zunächst eine genau abgewogene Menge<sup>68</sup> von dem Feststoff direkt auf den Boden der Druckbehälterkammer gegeben, und anschließend wurde der Autoklav thermostatisiert und dann unter Druck gesetzt. Um das o-Nitrophenylpalmitat vollständig und relativ schnell im Kohlendioxid zu lösen, wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.6) gerührt. Mit Erreichen der betreffenden Druck- und Temperaturbedingungen wurde das Hauptintensitätsspektrum aufgenommen und abgespeichert. Die Normierung davon wurde jeweils mit Bezug auf das entsprechende Referenzintensitätsspektrum im Wellenlängenintervall von 619 nm bis 620 nm vorgenommen. Anschließend wurden die Extinktionskurven erstellt.

Abbildung IV.26 zeigt das Absorptionsspektrum einer Lösung von o-Nitrophenylpalmitat in reinem überkritischen Kohlendioxid bei einer Temperatur von 32 °C und einem Druck von 384 bar. Die Konzentration  $c_{o\text{-Nitrophenylpalmitat}}^{CO_2}$  der Substanz betrug aufgrund einer Einwaage von 3,4 mg ( $M_{o\text{-Nitrophenylpalmitat}} = 377,52 \text{ g/mol}$ )  $9,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ . Es wird davon ausgegangen, daß das gesamte eingesetzte o-Nitrophenylpalmitat rückstandsfrei vom Solvens gelöst vorlag. Dies erlauben visuelle Beobachtungen sowie die Tatsache, daß der Inhalt des Druckbehälters vor Erstellung des Spektrums intensiv durchmischt worden war. Bei Wellenlängen unterhalb von ca. 420 nm sind Absorptionsbanden in der gemessenen Extinktionskurve zu erkennen. Eine schwächere läßt sich zwischen ca. 420 nm und ca. 320 nm ausmachen und eine stärkere zwischen ca. 320 nm und ca. 285 nm. Offensichtlich ist auch noch eine weitere Absorptionsbande im Wellenlängenbereich unterhalb von ca. 285 nm vorhanden. Aufgrund geringer gemessener Lichtintensitätswerte liegen dort in der ermittelten Extinktionskurve aber starke Störungen vor (siehe Punkt III.3.8.1.3), so daß hier keine Untersuchungen möglich sind und folglich auch keine genaueren Resultate gewonnen werden können. Eine Bandenanalyse wurde im Wellenlängenbereich zwischen 285 nm und 620 nm unter Berücksichtigung zweier Absorptionsbanden (A und B in Abb. IV.26) und einer veränderlichen Grundlinie (G in Abb. IV.26) vorgenommen. Dadurch ließ sich eine sehr gut an die Meßwerte (M in Abb. IV.26) angepaßte Summenkurve (S in Abb. IV.26) erzeugen. Tabelle IV.28 zeigt, welche Parameter für die beiden berücksichtigten Banden ermittelt wurden. Der nicht waagerechte Verlauf der Grundlinie läßt sich auf einen Verdrillungseffekt der an den seitlichen Fenstern des Autoklaven angesteckten Lichtleiter zurückführen (siehe Punkt III.3.6.2.4). Es errechneten sich ein Achsenabschnitt von 0,34191 und eine Steigung von  $-0,00056 \text{ nm}^{-1}$ .

Bezeichnung der Bande in Abb. IV.26	Bandennummer $k$	$E_{\max, k}$	$\lambda_{\max, k} [\text{nm}]$	$\Delta\lambda_{1/2, k} [\text{nm}]$
B	1	0,44	287,09	39,04
A	2	0,13	331,02	76,39

Tabelle IV.28: Durch Bandenanalyse ermittelte Parameter für die im Spektrum (siehe Abb. IV.26) von o-Nitrophenylpalmitat in überkritischem Kohlendioxid berücksichtigten Banden.

<sup>68</sup> Benützung einer Analysenwaage (Typ H 14) der Firma Mettler (Giessen); Genauigkeit:  $\pm 0,1 \text{ mg}$



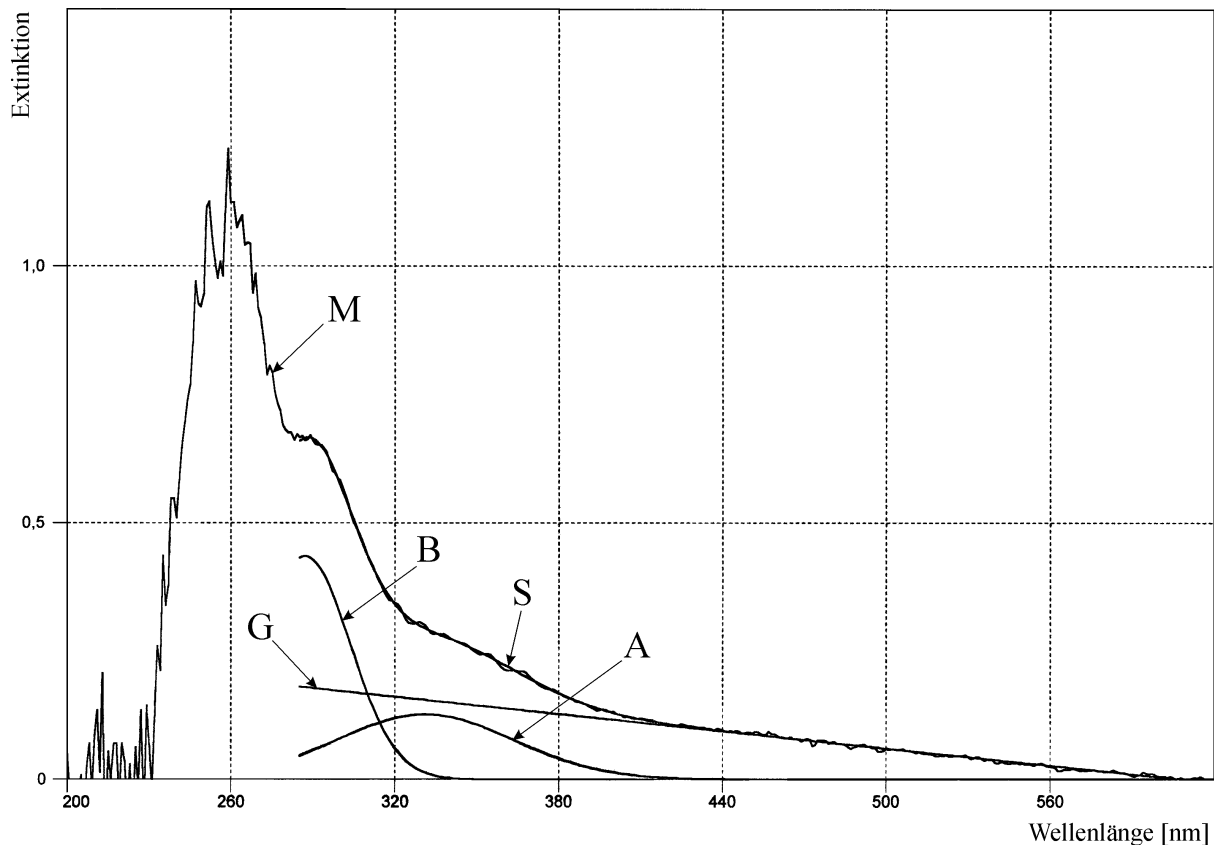


Abbildung IV.26: Extinktionsspektrum von o-Nitrophenylpalmitat in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 32^\circ\text{C}$ ;  $p = 384\text{ bar}$ ;  $c_{o\text{-Nitrophenylpalmitat}}^{CO_2} = 9,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ).

Speziell beim hier gerade behandelten Spektrum darf die Genauigkeit der mittels der Bandenanalyse bestimmten Werte nicht überschätzt werden. Neben kleineren Meßstörungen liegt dies vor allem daran, daß die stärkere der beiden berücksichtigten Banden (B in Abb. IV.26) nur etwa zur Hälfte aus der Extinktionskurve hervortritt und daß sie zudem ganz am kurzwelligen Rand des untersuchbaren Wellenlängenintervalls liegt. Dadurch ist es von nicht unwesentlichem Einfluß auf die Resultate der Bandenanalyse, welche Untergrenze für den in die Kalkulationen einbezogenen Bereich gesetzt wird. Die andere berücksichtigte Bande (A in Abb. IV.26) ist nur ziemlich schwach ausgeprägt. Dies hat zur Folge, daß sich die Wahl der Untergrenze der Bandenanalyse hier recht stark auf die Wellenlänge der höchsten Absorption auswirkt. Bei der stärkeren der beiden Banden ist stattdessen der Einfluß auf die maximale Extinktion größer. Eine Variation der Untergrenze der Bandenanalyse zwischen 280 nm und 287 nm führte zu den Resultaten, daß die Wellenlängen  $\lambda_{\text{max},1}$  und  $\lambda_{\text{max},2}$  recht gleichmäßig von 285,08 nm zu 287,67 nm bzw. von 337,29 nm zu 329,63 nm hin wanderten, während sich die Extinktionen  $E_{\text{max},1}$  und  $E_{\text{max},2}$  kontinuierlich von 0,47 nach 0,43 bzw. von 0,12 nach 0,13 bewegten. Eine möglichst gut an die Meßwerte angepaßte Summenkurve ließ sich dem Augenschein nach jedoch am besten mit einem Intervallbeginn bei 285 nm erzeugen.

## IV.2.2 Spektren aus dreidimensionalen Extinktionsverläufen

Ein Absorptionsspektrum von einer in komprimiertem Kohlendioxid gelösten Substanz kann auf einfache Weise und relativ schnell dadurch erstellt werden, daß ein Meßablauf, wie er unter Punkt III.3.8.1.2 beschrieben wurde, durchgeführt wird. Dabei ist die interessierende Substanz während der Hauptmessung in den Druckbehälter hinein zu injizieren. Nach Beendigung des Meßablaufs kann anschließend auf der Registerseite „2D-Darstellungen“ ein Extinktionsspektrum aus den erhaltenen Meßdaten ausgewählt und untersucht werden. Neben den Vorteilen der unkomplizierteren Verfahrensweise und des geringeren Zeitaufwandes gibt es hierbei gegenüber der Meßmethode (siehe Punkt III.3.8.1.3) mit getrennter Aufnahme eines Referenz- und eines Hauptintensitätsspektrums auch Nachteile. Dazu gehört zum einen, daß es mit der Injektion zu einer Drucksteigerung kommt, wenn nach der Methode der Probenschleifenausspülung durch Kohlendioxid aus der Gasflasche gearbeitet wird (siehe Punkt III.3.1.6.1.1). Zum anderen ist es ein Nachteil, daß eine feste Substanz nicht ohne Zuhilfenahme eines Lösungsvermittlers in den Druckbehälter hinein injiziert werden kann. Es ist somit nicht möglich, von solchen Stoffen ein Absorptionsspektrum in reinem komprimiertem Kohlendioxid zu erstellen. Gewisse Beeinflussungen des Extinktionsspektrums durch den verwendeten Lösungsvermittler müssen hingenommen werden. Je mehr davon benützt wird und je größer die Drucksteigerung durch die Injektion ist, desto weniger gut ist das vor Beginn der Hauptmessung aufgenommene Referenzspektrum als Vergleichsgrundlage für die Errechnung von Extinktionswerten geeignet. Es resultieren daraus gewisse Verfälschungen, die aber nicht zwangsläufig von großer Bedeutung sein müssen.

Die Meßmethode mit Injektion bietet sich vor allem dafür an, Spektren von wasserlöslichen Stoffen in mizellären w/c-Systemen in komprimiertem Kohlendioxid anzufertigen. Mit Wasser als Lösungsvermittler kommt es hierbei gegenüber dem Referenzspektrum nicht zur Einführung einer neuen Komponente außer dem interessierenden Stoff in das System. Es wird lediglich die Menge des vorhandenen Wassers etwas erhöht. Durch Anwendung der Meßmethode mit Injektion wurden somit Spektren von Natriumdichromat in zwei verschiedenen mizellären Lösungen in überkritischem Kohlendioxid erstellt. Zur Erzeugung der Mizellsysteme dienten die amphiphilen Substanzen Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat und di-HCF<sub>4</sub>. Die angefertigten Messungen stellen einen anschaulichen Beweis dafür dar, daß mit Hilfe inverser Tensidaggregate ionische Substanzen in überkritischem Kohlendioxid indirekt gelöst werden können (siehe Punkt II.3.2.5). In Abwesenheit eines geeigneten Surfactants wird kein Natriumdichromat von diesem Solvens aus einer wäßrigen Lösung aufgenommen, wie selbst getestet wurde.

### IV.2.2.1 Natriumdichromat in einem durch Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären w/c-System

Zur Erstellung eines Extinktionsspektrums von Natriumdichromat in einer durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären Lösung wurde folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurde der geöffnete Druckbehälter mit 1,11 g Surfactant (PFPE-COO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>;  $M = 641 \text{ g/mol}$ ; Wassergehalt: 0,20 Gew.-%) und 0,1 mL Wasser beschickt. Danach wurde der Autoklav verschlossen, und eine 500 µL-Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.1) wurde mit einer wäßrigen Natriumdichromat-Lösung der Konzentration  $10^{-2} \text{ mol/L}$  befüllt. Anschließend wurde auf eine Temperatur von 41 °C thermostatisiert. Beim nachfolgenden Druckaufbau im Autoklaven wurde beobachtet, daß ab ca. 120 bar eine transparente mizelläre Lösung darin vorlag. Es wurden stabile Druck- und Temperaturbedingungen von 280 bar und 41 °C eingestellt. Danach wurde eine Kinetik-

messung (siehe Punkt III.3.8.1.2) mit einem Meßinkrement von 5 s eingeleitet. Bald darauf wurde eine Injektion durch Probenschleifenausspülung (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) mit 5 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche mit einer Flußrate von 10 mL/min vorgenommen. Es kam dadurch zu einem Druckanstieg bis auf ca. 337 bar, und die Temperatur stieg kurzfristig um ca. 1 °C an. Während der gesamten Meßzeit wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) gerührt.

Abbildung IV.27 zeigt den Extinktionsverlauf während des durchgeführten Experiments bei einer Wellenlänge von 370 nm. An dieser Stelle weist Natriumdichromat unter den vorherrschenden Bedingungen eine maximale Absorption auf, wie sich aus den erhaltenen Meßdaten entnehmen ließ. Der Abszisse des Diagramms ist die Nummer des Scans zugeordnet. Es ist Standard, daß bei jedem dreidimensionalen Extinktionsverlauf 512 Einzelmessungen vorgenommen werden. Im vorliegenden Fall stehen die Scans in einem zeitlichen Abstand von jeweils 5 Sekunden.

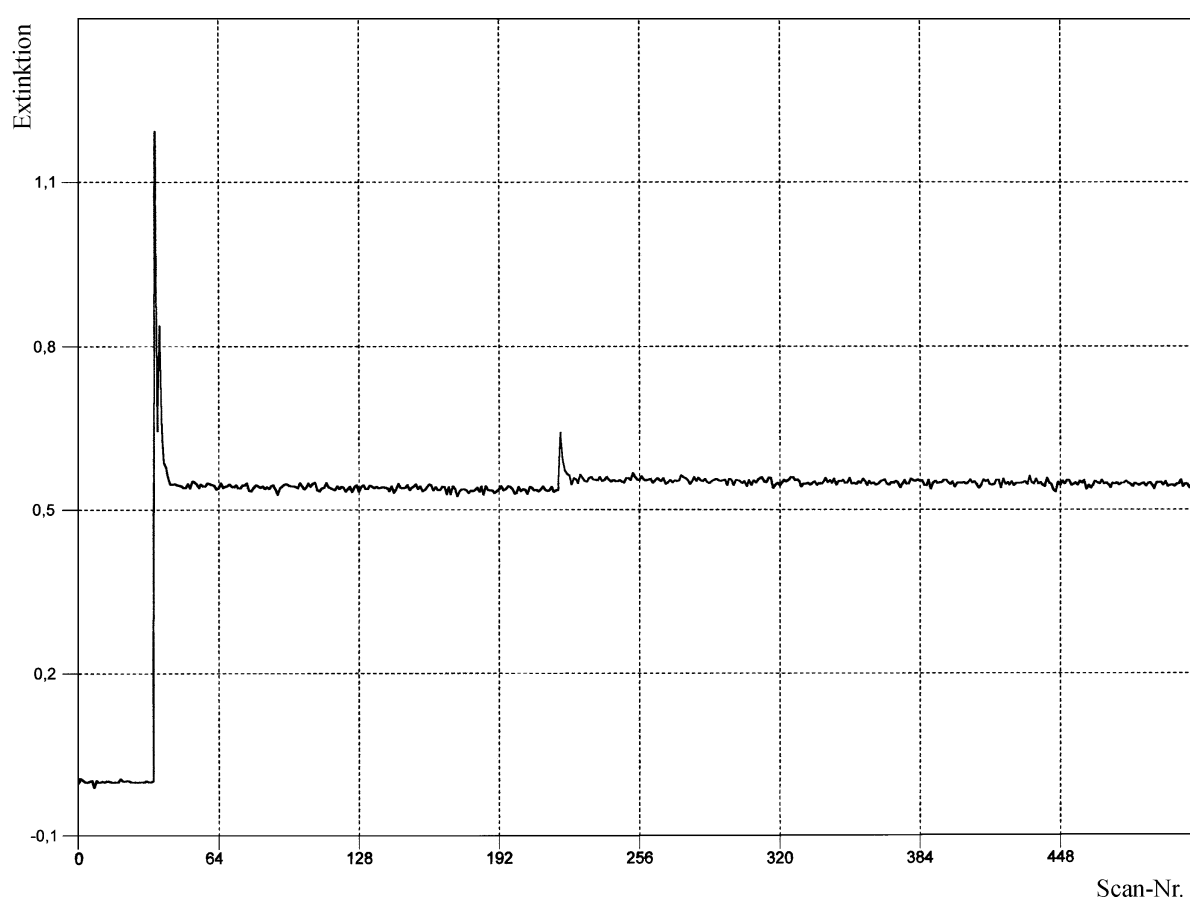


Abbildung IV.27: Extinktionsverlauf bei der Wellenlänge 370 nm vor, während und nach einer Injektion von 0,5 mL einer wäßrigen Lösung von Natriumdichromat mit der Konzentration  $10^{-2}$  mol/L in eine mizelläre Lösung (PFPECOO $^{-}$ NH $_{4}^{+}$ : 1,1 g; H $_{2}$ O: 0,1 g) in überkritischem Kohlendioxid. Druck- und Temperaturbedingungen während des Versuchs:

$\Theta \approx 41\text{ °C}$  ;  $280\text{ bar} \leq p \leq 348\text{ bar}$  ; Meßinkrement: 5 s.

Man betrachte nun begleitend zu den folgenden Ausführungen Abbildung IV.27. Der Injektionsvorgang wurde 170 s (Scan 34) nach Beginn des Meßverlaufes eingeleitet. Im Druckbehälter wurde daraufhin ein Geschehen beobachtet, das mit einem „Aufschäumen“ verglichen werden könnte und das mit einer Trübung des Autoklaveninhalts verbunden war. Die Extinktion bei 370 nm, welche zuvor Werte um Null herum hatte, stieg daher mit Beginn der 30 Sekunden lang dauernden Injektion stark an und verhielt sich bis zu deren Beendigung und noch

etwas darüber hinaus sehr unruhig auf relativ hohem Niveau. Im Folgenden kam es dann aber recht schnell zu einer Aufklärung des Autoklaveninhalts. Etwa 220 s (Scan 44) nach Starten des Meßverlaufes lag im Druckbehälter eine orangenfarbene transparente mizelläre Lösung ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 1,17 Gew.-%;  $W_0 = 19,4$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 12,3$ ) vor, und dies blieb bis zum Ende des Experiments so. Die Extinktion bei 370 nm nahm dabei zunächst einen nahezu konstanten Wert von ca. 0,54 an. Ungefähr 1100 s (Scan 220) nach Meßbeginn trat jedoch eine kurzfristige Störung mit unbekannter Ursache auf. Die Extinktion bei 370 nm verhielt sich nachfolgend wieder stabil, hatte dann aber einen leicht gesteigerten Wert von ca. 0,57.

Abbildung IV.28 zeigt das Extinktionsspektrum, welches 1265 s (Scan 253) nach Starten des Meßverlaufes aufgenommen wurde, zusammen mit den Resultaten einer im Wellenlängenintervall von 330 nm bis 620 nm durchgeführten Bandenanalyse (siehe Punkt III.3.8.1.4). Aufgrund sehr geringer detektierter Lichtintensitäten treten im Bereich unterhalb von 280 nm starke Störungen auf, und erste Beeinträchtigungen sind schon ab ca. 300 nm zu erkennen. Unterhalb von 280 nm wurden die Extinktionswerte mit Hilfe der einschlägigen Funktionen (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) des entwickelten Computerprogramms mit Null gleichgesetzt. Wegen ihrer Unvollständigkeit läßt sich die Absorption, die unterhalb von ca. 320 nm auftritt, nicht untersuchen. Die Bandenanalyse wurde deswegen nur über einen eingeschränkten Bereich ausgedehnt. In der gemessenen Extinktionskurve (M in Abb. IV.28) treten im gut auswertbaren Wellenlängenintervall zwischen 330 nm und 620 nm ein Absorptionsmaximum bei 370 nm ( $E = 0,57$ ) auf, wie durch Wertevergleich bestimmt wurde, und eine Schulter zwischen ca. 420 nm und ca. 535 nm. Man vermutet deswegen zunächst, daß in einem Bandenanalyseverfahren neben einer veränderlichen Grundlinie zwei Einzelbanden zu berücksichtigen sind. Auf diese Art und Weise gelingt es jedoch nicht, eine zufriedenstellend an die Meßwerte angepaßte Summenkurve zu erzeugen. Ein sehr guter Erfolg konnte aber durch die Berücksichtigung von drei Einzelbanden (A, B, C in Abb. IV.28) und einer veränderlichen Grundlinie (G in Abb. IV.28) erzielt werden. Es gelang damit, eine Summenkurve (S in Abb. IV.28) zu erzeugen, die so gut an die Meßwerte (M in Abb. IV.28) angepaßt ist, daß in Abbildung IV.28 eine Unterscheidung davon fast im gesamten relevanten Wellenlängenbereich überhaupt nicht möglich ist. Die Absorption, die gemäß Wertevergleich ein Maximum bei 370 nm hat, läßt sich demnach am besten durch zwei nahe beieinander liegende Banden (B und C in Abb. IV.28) beschreiben, die sich in der Summenkurve zu einer einzigen charakteristischen Erscheinung ergänzen. Tabelle IV.29 zeigt, welche Parameter sich durch die durchgeführte Bandenanalyse (Maximum an Iterationen: 500; Abbruchgröße:  $1 \cdot 10^{-5}$ ) für die drei Einzelbanden ergaben. Bezüglich der veränderlichen Grundlinie wurde bestimmt, daß sie einen Achsenabschnitt von 0,04886 und eine Steigung von  $-0,00007 \text{ nm}^{-1}$  besitzt. Ihr nicht ganz waagerechter Verlauf kann zum Beispiel damit erklärt werden, daß das betreffende Hauptintensitätsspektrum der aufgenommenen zeitlichen Extinktionsentwicklung wegen der Injektion durch Probenschleifenausspülung (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) mit Kohlendioxid aus der Gasflasche bei einem höheren Druck gemessen wurde als das in der Berechnung verwendete Referenzintensitätsspektrum. Durch eine Kurvendiskussion an der um die veränderliche Grundlinie korrigierten Summenkurve lassen sich Wellenlängen  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\lambda_{\text{WP}}$  für das Maximum und die Schulter, welche im Intervall zwischen 330 nm und 620 nm als Charakteristika im gemessenen Spektrum auftreten, von 369,66 nm ( $E = 0,54$ ) bzw. 442,00 nm ( $E = 0,07$ ) bestimmen.

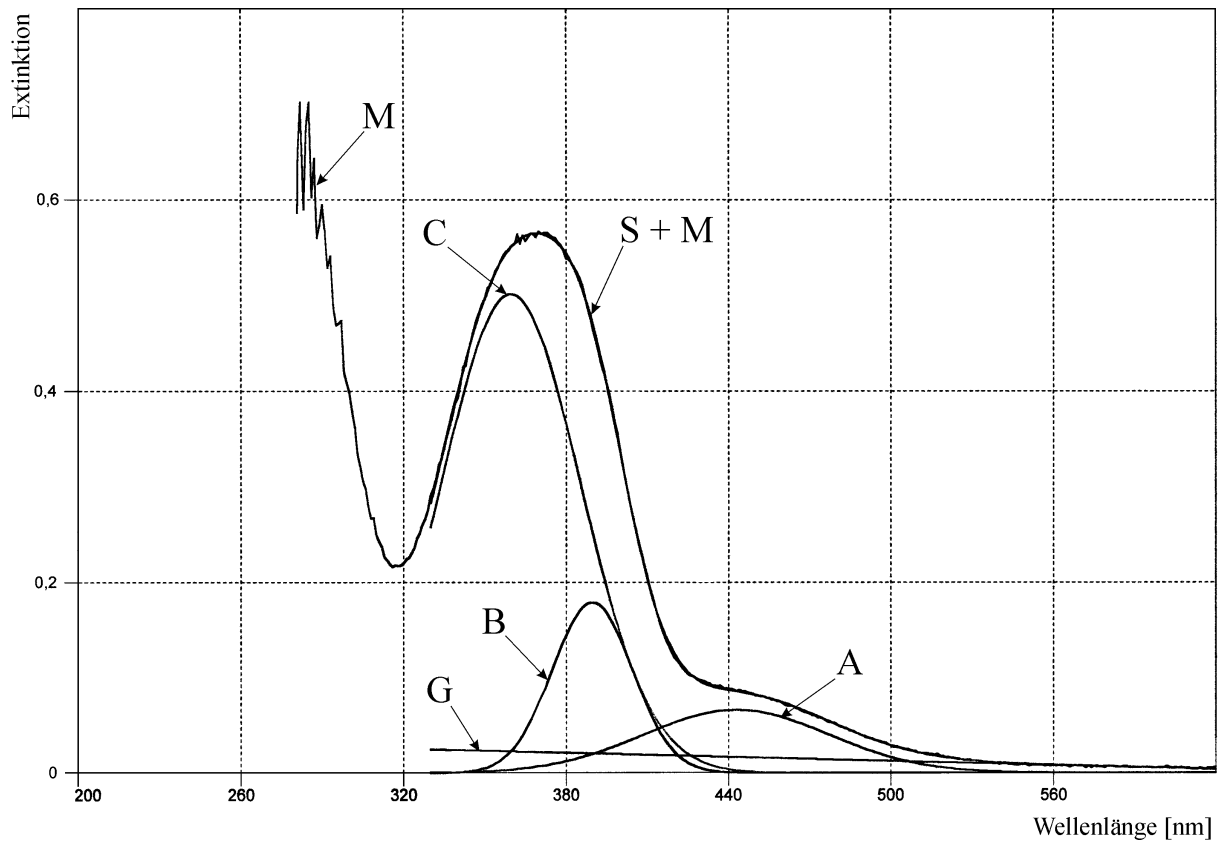


Abbildung IV.28: Extinktionsspektrum (Scan 253 des erfaßten zeitlichen Meßverlaufs) von Natriumdichromat in mizellärer Lösung (PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>: 1,17 Gew.-%;  $W_0 = 19,4$ ;  $W_0^{kor} = 12,3$ ) in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 41^\circ\text{C}$ ;  $p = 337\text{ bar}$ ) mit den Resultaten einer daran durchgeführten Bandenanalyse (3 Einzelbanden: A, B und C; Grundlinie: G; Summenkurve: S; Meßwerte: M).

Bezeichnung der Bande in Abb. IV.28	Bandennummer $k$	$E_{\max, k}$	$\lambda_{\max, k} [\text{nm}]$	$\Delta\lambda_{1/2, k} [\text{nm}]$
C	1	0,50	359,63	60,53
B	2	0,18	389,69	34,84
A	3	0,07	442,87	80,68

Tabelle IV.29: Durch Bandenanalyse ermittelte Parameter für die im Spektrum (siehe Abb. IV.28) von Natriumdichromat in mizellärer Lösung (Tensid: PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) in überkritischem Kohlendioxid berücksichtigten Einzelbanden.

In der Literatur finden sich zu Vergleichszwecken zum Beispiel folgende Informationen: Eine wäßrige Dichromat-Lösung weist einem Spektrenatlas [563] zufolge im Bereich zwischen 240 nm und 500 nm zwei stärkere Absorptionen und eine schwächere auf, deren Maxima bei 256 nm ( $\varepsilon(\lambda_{\max}) = 4350\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ), 351 nm ( $\varepsilon(\lambda_{\max}) = 3250\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ) bzw. 433 nm ( $\varepsilon(\lambda_{\max}) = 460\text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ) liegen. Etwas andere Werte werden von Radhakrishna und Sharma [565] angegeben. Ihren Messungen nach liegen die beiden starken Absorptionsbanden einer wäßrigen Dichromat-Lösung im betrachteten Wellenlängenbereich bei 260 nm und 355 nm. Sie lassen sich durch die Molekülorbital-Theorie erklären und werden den erlaubten

Elektronenübergängen  ${}^1A_1(t_1^6) \rightarrow {}^1T_2(t_1^5 t_2^1)$  bzw.  ${}^1A_1(t_1^6) \rightarrow {}^1T_2(t_1^5 e^1)$  zugerechnet [564]. Für Kaliumdichromat, das in eine Kaliumbromid-Matrix eingebracht ist ( $\Theta = 27^\circ\text{C}$ ), stellten Radhakrishna und Sharma [564] fest, daß die langwellige starke Absorptionsbande eine Schwingungsfeinstruktur aufweist, während dies bei der kurzwelligen nicht zu beobachten ist. Der Schwerpunkt der vibronisch untergliederten Absorption zum Elektronenübergang  ${}^1A_1(t_1^6) \rightarrow {}^1T_2(t_1^5 e^1)$  zeigte sich zudem etwas zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Chowdari und Ravi Sekhar [566] fanden für Kaliumdichromat in einem Kaliumalaun die langwellige starke Absorptionsbande bei Raumtemperatur ohne erkennbare Schwingungsfeinstruktur und mit einem Maximum bei 365 nm vor. Unter Bedingungen, bei denen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde ( $\Theta = -196^\circ\text{C}$ ), war aber eine vibronische Untergliederung erkennbar.

Zu dem in Abbildung IV.28 gezeigten Spektrum von Natriumdichromat in einer durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären Lösung in überkritischem Kohlendioxid lassen sich mit Kenntnis der einschlägigen Literatur (siehe oben) noch folgende Aussagen treffen: Der Extinktionsanstieg, der unterhalb von ca. 320 nm vorliegt, wird höchstwahrscheinlich durch den erlaubten Elektronenübergang  ${}^1A_1(t_1^6) \rightarrow {}^1T_2(t_1^5 t_2^1)$  verursacht. Die starke Absorption, die einer Kurvendiskussion an der ermittelten korrigierten Summenkurve nach ein Maximum bei 369,66 nm hat, läßt sich unzweifelhaft auf den erlaubten Elektronenübergang  ${}^1A_1(t_1^6) \rightarrow {}^1T_2(t_1^5 e^1)$  zurückführen. Gegenüber einer wäßrigen Dichromat-Lösung ist das Maximum dieser Absorption um ca. 15 nm bis ca. 20 nm zu höheren Wellenlängen hin verschoben [563, 565]. Dies läßt sich dadurch erklären, daß sich das Wasser innerhalb der inversen Mizellen in seinen Eigenschaften stark von gewöhnlichem Wasser unterscheidet. Es hat aufgrund des geringen Wassergehalts ( $W_0 = 19,4$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 12,3$ ) der mizellären Lösung viel mehr den Charakter von „interfacial-water“ als von „bulk-water“ (siehe Punkt II.4.2). Gegenüber Kaliumdichromat in einem Kaliumalaun bei Raumtemperatur ist das Maximum der gerade behandelten Absorption nur um ca. 5 nm zu höheren Wellenlängen hin verschoben [566]. Eine zu ihr gehörende Schwingungsstruktur läßt sich aus der gemessenen Extinktionskurve in Abbildung IV.28 nicht erkennen. Dies kann durch die relativ hohe Meßtemperatur erklärt werden. Das verdeckte Vorliegen einer solchen Schwingungsstruktur ist aber vermutlich der Grund dafür, daß die Absorption durch das Bandenanalyseverfahren nicht zufriedenstellend durch eine einzige Bande beschrieben werden kann und daß stattdessen zwei benötigt werden. Die in Abbildung IV.28 gezeigten Einzelbanden B und C sind so zu deuten, daß sie sich durch die Mathematik ergeben und keine unmittelbare physikalische Bedeutung besitzen. Bezüglich der Schulter, für die durch eine Kurvendiskussion an der ermittelten korrigierten Summenkurve ein charakterisierender Wendepunkt bei 442,00 nm bestimmt wurde und zu der die Bande A gehört, sind in der Literatur nur wenig Vergleichsdaten und Informationen zu finden. Gegenüber einer wäßrigen Dichromat-Lösung besteht auch diesbezüglich eine deutliche Verschiebung zu höheren Wellenlängen hin. Dies läßt sich mit Hilfe des erwähnten Spektrenatlasses [563] erschliessen. Das betreffende Charakteristikum ist dort im entsprechenden Spektrum gerade noch als Maximum und noch nicht als Schulter zu erkennen. Die Verschiebung zu höheren Wellenlängen hin läßt sich erneut auf die besonderen Eigenschaften des wenigen Wassers innerhalb der gebildeten inversen Mizellen zurückführen (siehe oben).

Ein Absorptionsspektrum von Kaliumdichromat in einem durch ein Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat ( $M = 740 \text{ g/mol}$ ; 1,4 Gew.-%) gebildeten mizellären w/c-System in überkritischem Kohlendioxid ( $p = 143 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 32^\circ\text{C}$ ) wurde zuvor bereits von Clarke [196] und Mitarbeitern erstellt. Die dispergierte wäßrige Phase war ein wenig durch Schwefelsäure angesäuert. Die Forscher erhielten im Wellenlängenbereich von 340 nm bis 650 nm ein Spektrum, das dem in Abbildung IV.28 gezeigten von der Gestalt her sehr ähnlich

ist. Bei einer Wellenlänge von 380 nm wurde eine intensive Absorptionsbande ohne erkennbare Feinstruktur vorgefunden. Zwischen 400 nm und 500 nm schließt sich daran eine schwache Schulter an. Daß die starke Absorptionsbande im Literaturspektrum gegenüber der entsprechenden in Abbildung IV.28 um etwa 10 nm zu höheren Wellenlängen hin verschoben ist, könnte an den etwas differierenden Versuchsbedingungen, zum Beispiel hinsichtlich der Menge des eingesetzten Tensids, der Temperatur und des Drucks, liegen. Zum Wassergehalt ihres mizellären Systems machen Clarke [196] und Mitarbeiter keine genaue Angabe, was zur Folge hat, daß weitere Interpretationen kaum möglich sind. Überdies könnte es auch sein, daß eine Meßungenauigkeit vorliegt. Die Forscher arbeiteten nämlich mit einer relativ hohen Kaliumdichromat-Konzentration, so daß an der Stelle des Absorptionsmaximums Extinktionswerte in der Nähe von 3 erhalten wurden. Das in ihrem Artikel gezeigte Spektrum weist dort dementsprechende Meßstörungen auf.

#### IV.2.2.2 Natriumdichromat in einem durch di-HCF<sub>4</sub> gebildeten mizellären w/c-System

Auch Spektren von Natriumdichromat in einem mizellären w/c-System, das durch das Tensid di-HCF<sub>4</sub> ausgebildet war, wurden durch Injizieren entsprechender wäßriger Lösungen durch Probenschleifenausspülung (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) mit Kohlendioxid aus der Gasflasche während einer ablaufenden Kinetikmessung (siehe Punkt III.3.8.1.2) erstellt. Vor dem Druckbeaufschlagen waren jeweils 2,0 g Surfactant ( $M = 648,25 \text{ g/mol}$ ) in den Autoklaven eingesetzt worden.

Das Verhalten des Druckbehälterinhalts erwies sich unter Druckbedingungen als stark abhängig vom Wassergehalt des Systems. Dies verdeutliche die folgende Versuchsbeschreibung: Bei einem Druck von 202 bar und einer Temperatur von 10,9 °C und bei völliger Abwesenheit von Wasser lag das Tensid ungelöst vor. Wegen der Bewegung des BOLA-Power-Magnetührstabs (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) auf dem Boden der Autoklavenkammer wirbelte es in Flockenform umher. Das Aufnehmen von brauchbaren Intensitätenspektren wäre dadurch wegen der ständigen Unterbrechungen des Lichtstrahls unmöglich gewesen. Durch eine Injektion von 200 µL Wasser durch Probenschleifenausspülung mit 3,5 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche stellte sich ein Druck von 253 bar und eine Temperatur von 11,4 °C ein. Aufgrund der Anwesenheit von Wasser war nun ein Großteil des Tensids gelöst. Trotzdem wirbelten noch immer viele Flocken herum, die die Aufnahme von verwertbaren Spektren vereitelten. Auf eine darauffolgende Injektion von 100 µL Wasser hin durch Probenschleifenausspülung mit 3 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche ergaben sich ein Druck von 295 bar und eine Temperatur von 11,6 °C. Außerdem wurde durch das vordere Schauglas des Autoklaven beobachtet, daß sich neben den Flocken nun zunächst viele kleine Tröpfchen im Druckbehälterinneren befanden. Deren Größe nahm jedoch im Verlauf der Zeit zusehends ab, während gleichzeitig das noch ungelöste Tensid immer mehr verschwand. Schließlich bildete sich eine vollkommen transparente mizelläre Lösung ( $W_0 = 5,4$ ;  $W_0^{\text{korr}} = 3,6$ ) aus, in der keinerlei Feststoffpartikel mehr vorhanden waren. Durch eine längere Wartezeit veränderten sich die Druck- und Temperaturbedingungen nun auf 292 bar und 9,8 °C (Einstellung des Thermostatschranke: 10 °C). Weil die Aufnahme von Spektren jetzt möglich war, wurde eine Kinetikmessung eingeleitet. Bald darauf wurden 200 µL einer wäßrigen Natriumdichromat-Lösung mit der Konzentration  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  durch Probenschleifenausspülung mit 3,5 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche und einer Flußrate von 10 mL/min injiziert. Es lagen danach ein Druck von 351 bar und eine Temperatur von 10,6 °C vor, und der Druckbehälterinhalt blieb transparent. Festgestellt wurde aber auch, daß das ins System eingebrachte Natriumdichromat nicht sofort von der mizellären Lösung aufgenommen wurde, so wie dies in dem entsprechen-

den Experiment (siehe Punkt IV.2.2.1), in dem Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat als Tensid zum Einsatz kam, beobachtet wurde. Im gemessenen dreidimensionalen Extinktionsverlauf wurde vielmehr eine langsame Lösekinetik beobachtet. Weil nicht damit gerechnet worden war, daß der Prozeß der Natriumdichromat-Aufnahme so gemächlich verlaufen würde, reichte mit dem eingestellten Meßinkrement von 20 s die Versuchsdauer nicht aus, um den Vorgang vollständig zu erfassen. Aus diesem Grund ist diese Messung nicht dafür geeignet, um ein hinsichtlich der Extinktionswerte repräsentatives Spektrum daraus zu entnehmen. Im Anschluß an sie wurden 200 µL Wasser durch Probenschleifenausspülung mit 3,5 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche in die vorliegende orangefarbene mizelläre Lösung ( $W_0 = 9,0$ ;  $W_0^{korrr} = 7,1$ ) injiziert. Ausgehend von einem Druck von 352 bar und einer Temperatur von 12,0 °C veränderten sich die Bedingungen dadurch auf 404 bar und 12,1 °C. Der Druckbehälterinhalt war daraufhin noch immer transparent. In der offenbar vorliegenden mizellären Lösung ( $W_0 = 12,6$ ;  $W_0^{korrr} = 10,7$ ) wirbelten aber auch einige kleine Tröpfchen herum. Eine weitere Injektion von 200 µL Wasser durch Probenschleifenausspülung mit 3,5 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche ließ den Druck bis auf 460 bar und die Temperatur bis auf 12,3 °C steigen. Im Autoklaven lag daraufhin aufgrund einer Übersättigung mit Wasser keine transparente mizelläre Lösung mehr vor. Der Druckbehälterinhalt war nun gelbgrau trüb und ließ kein Licht mehr hindurch. Es hatte sich eine Emulsion gebildet. Besser könnte das Verhalten von tensidhaltigen w/c-Systemen noch untersucht werden, wenn eine HPLC-Pumpe zur Verfügung stünde, mit der eine Injektion durch Probenschleifenausspülung (siehe Punkt III.3.1.6.1.2.2) unter Umwälzen des Autoklaveninhalts störungsfrei möglich ist, weil damit bei konstanten Druck- und Temperaturbedingungen gearbeitet werden könnte.

Ein zeitlicher Absorptionsverlauf mit einer vollständig beobachteten und gut auswertbaren Lösekinetik, der auch die Entnahme eines Spektrums mit repräsentativen Extinktionswerten erlaubt, wurde durch folgenden Versuch erhalten: In eine mizelläre Lösung ( $W_0 = 9,0$ ;  $W_0^{korrr} = 5,8$ ) bei einem Druck von 250 bar und einer Temperatur von 35,6 °C, die 0,5 g Wasser und aufgrund eines vorhergehenden Versuches schon  $10^{-5}$  mol Natriumdichromat enthielt, wurden 200 µL einer wäßrigen Natriumdichromat-Lösung der Konzentration  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  durch Probenschleifenausspülung mit 5 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche und einer Flußrate von 10 mL/min injiziert. Kurz zuvor war eine Kinetikmessung mit einem Meßinkrement von 5 s gestartet worden. Der Druck stieg durch die Injektion bis auf 317 bar an. Aufgrund eines Temperatureffekts fiel er anschließend zuerst rasch und dann wegen gewisser Undichtigkeiten, die nie ganz beseitigt werden können, wesentlich langsamer ab. Gegen Ende der ungefähr 43minütigen Messung betrug er 301 bar. Die Temperatur stieg kurzfristig bis auf 36,7 °C an. Sie stabilisierte sich dann aber schnell bei 35,7 °C. Nach der Injektion und der vollständigen Aufnahme des Injektionsgutes durch den Druckbehälterinhalt mit seinen Tensidaggregaten lag unbeeinträchtigt eine transparente mizelläre Lösung ( $W_0 = 12,6$ ;  $W_0^{korrr} = 9,2$ ) vor. Während der gesamten Meßzeit wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes gerührt.

Abbildung IV.29 zeigt den korrigierten aufgenommenen dreidimensionalen Extinktionsverlauf vor, während und nach der Injektion. Mit Hilfe der Funktionen des entwickelten Computerprogramms auf der Registerseite 3D-Darstellung (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) wurde die Graphik durch zwei Eingriffe optisch etwas aufbereitet. Zum einen wurde eine Datenglättung dadurch vorgenommen, daß eine Korrektur der Extinktionswerte nach der Bezugswellenlänge  $\lambda_{\text{Bezug}}$  gleich 620 nm durchgeführt wurde. Diese Aktion hatte nur geringfügige Auswirkungen. Zum anderen traten aufgrund sehr niedriger detektierter Lichtintensitäten im Bereich unterhalb von 280 nm starke Störungen auf. Die dortigen Extinktionswerte wurden deswegen mit Null gleichgesetzt. Der x-Achse des Diagramms in Abbildung IV.29 ist die Num-



mer des Scans zugeordnet. Es ist Standard, daß bei jedem dreidimensionalen Extinktionsverlauf 512 Einzelmessungen vorgenommen werden. Im vorliegenden Fall stehen die Scans in einem zeitlichen Abstand von jeweils 5 s. Mit der Injektion wurde ca. 125 s (Scan 25) nach Start des Meßverlaufs begonnen. Die Extinktionen, die bis dahin Werte um Null hatten, stiegen daraufhin im Absorptionsbereich von Natriumdichromat stark an. Trotzdem, daß der Injektionsvorgang nach 30 s schon beendet war, dauerte es um ein Vielfaches länger, bis die maximalen Absorptionen annähernd erreicht wurden. Aus dem exponentiellen zeitlichen Extinktionsverlauf läßt sich auf die Beobachtung eines Lösevorganges schließen. Offenbar wird eine wäßrige Natriumdichromat-Lösung, die in eine durch das Surfactant di-HCF4 gebildete mizelläre Lösung in überkritischem Kohlendioxid eingebracht wird, nicht sofort von dieser aufgenommen, so wie dies stattdessen bei Verwendung des Tensids Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat beobachtet wurde (siehe Punkt IV.2.2.1). Vielmehr scheint es so zu sein, daß sie zuerst auf den Boden der Druckbehälterkammer gelangt und daß sie dann langsam ins mizelläre w/c-System aufgenommen wird. Die Umorganisation der Tensidaggregate vollzieht sich offenbar im Falle von di-HCF4 langsamer als mit dem Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat. Der Lösevorgang, der aus Abbildung IV.29 ersichtlich wird, wurde quasi vollständig beobachtet. Gegen Ende der Messung kommt es nämlich zu keinen wesentlichen Veränderungen der Extinktionswerte mehr.

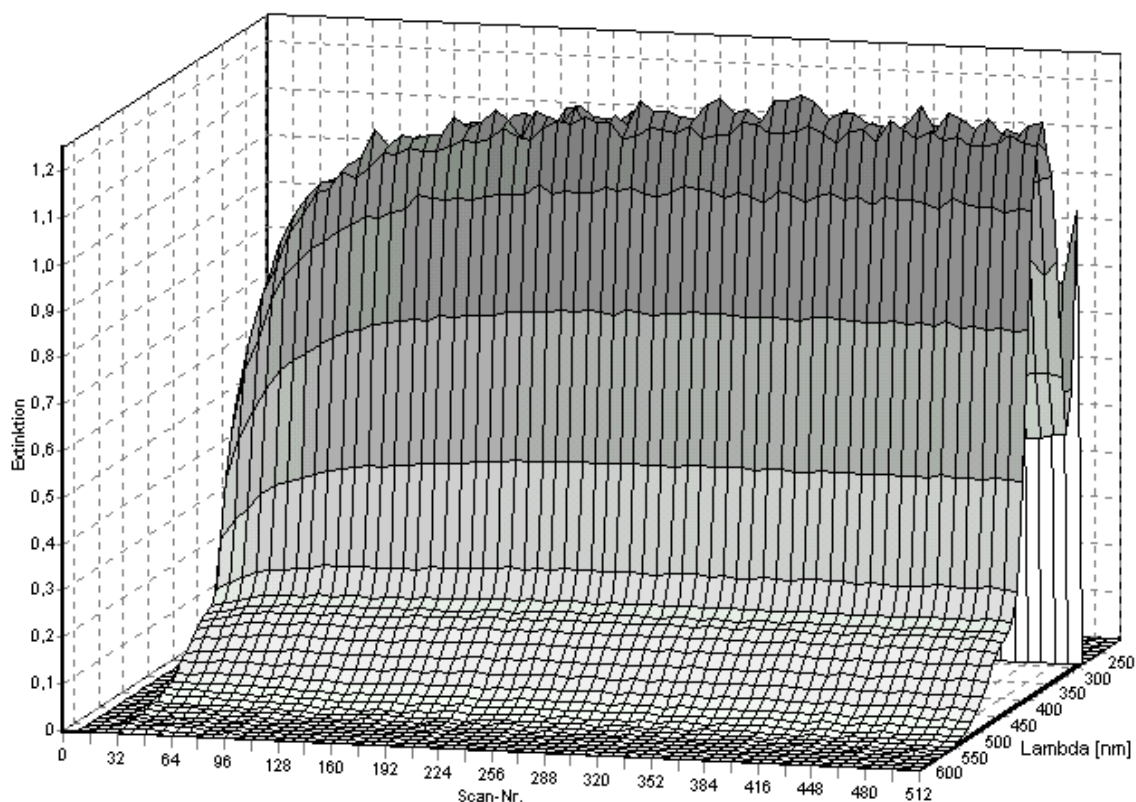
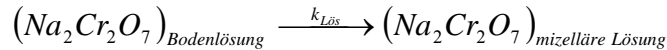


Abbildung IV.29: Dreidimensionaler Extinktionsverlauf vor, während und nach einer Injektion von 0,2 mL einer wäßrigen Lösung von Natriumdichromat mit der Konzentration  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L in eine mizelläre Lösung (di-HCF4: 2,0 g; H<sub>2</sub>O: 0,5 g; Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:  $10^{-5}$  mol) in überkritischem Kohlendioxid. Druck- und Temperaturbedingungen während des Versuchs:  $35,6^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 36,7^\circ\text{C}$ ;  $250\text{ bar} \leq p \leq 317\text{ bar}$ ; Meßinkrement: 5 s.

Auch bei dem beobachteten Lösevorgang handelt es sich um eine Reaktion. Sie kann folgendermaßen formuliert werden:



Auf die Aktion des Injizierens folgt die Reaktion, daß die Natriumdichromat-Lösung, die zunächst auf dem Boden der Druckbehälterkammer vorliegt, langsam in die mizelläre Lösung aufgenommen wird. Dies ist im relevanten Wellenlängenbereich durch eine Zunahme der Extinktion begleitet. In der dispergierten wäßrigen Phase gelangt Natriumdichromat nämlich in den Lichtstrahl, welcher durch den Autoklaven hindurchgeschickt wird. Dagegen kommt die Lösung auf dem Boden der Druckbehälterkammer damit nicht in Kontakt. Die Geschwindigkeitskonstante der absorptionsspektrophotometrisch beobachtbaren Lösereaktion sei als  $k_{\text{Lös}}$  bezeichnet. Für die Konzentrationen von Natriumdichromat in der mizellären Lösung zur aktuellen Zeit  $t$  und nach Verstreichen einer unendlich langen Zeitspanne seien die Größen  $c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}$  bzw.  $c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}^{\infty}$  eingeführt. Das differentielle Geschwindigkeitsgesetz für den Löseprozeß läßt sich dann formulieren zu:

$$\frac{d c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}}{d t} = k_{\text{Lös}} \cdot (c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}^{\infty} - c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}) \quad \text{Gl. IV.5}$$

Zum integralen Zeitgesetz gelangt man nun durch Trennung der Variablen und eine nachfolgende Integration. Beim letzteren Schritt werden der Zeitpunkt  $t_0$  des Auswertungsbeginns und die aktuelle Zeit  $t$  als untere bzw. obere Integrationsgrenze angewandt. Es ergibt sich:

$$\frac{c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}^{\infty} - c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}}{c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}^{\infty} - c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}^0} = \exp(-k_{\text{Lös}} \cdot (t - t_0)) \quad \text{Gl. IV.6}$$

Die Größe  $c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}^0$  entspreche der Konzentration von Natriumdichromat in der mizellären Lösung zum Zeitpunkt  $t_0$  des Auswertungsbeginns. Für die bei der Wellenlänge  $\lambda$  beobachtbaren Extinktionen  $E(\lambda)$ ,  $E^{\infty}(\lambda)$  und  $E^0(\lambda)$  zur aktuellen Zeit  $t$ , nach Verstreichen einer unendlich langen Zeitspanne bzw. zum Zeitpunkt  $t_0$  des Auswertungsbeginns gilt mit Berücksichtigung der Grundextinktion  $E_{\text{Grund, miz. Lös.}}(\lambda)$  des Mediums:

$$E(\lambda) = \varepsilon_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}(\lambda) \cdot c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}} \cdot d + E_{\text{Grund, miz. Lös.}}(\lambda) \quad \text{Gl. IV.7}$$

$$E^{\infty}(\lambda) = \varepsilon_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}(\lambda) \cdot c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}^{\infty} \cdot d + E_{\text{Grund, miz. Lös.}}(\lambda) \quad \text{Gl. IV.8}$$

$$E^0(\lambda) = \varepsilon_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}(\lambda) \cdot c_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}^0 \cdot d + E_{\text{Grund, miz. Lös.}}(\lambda) \quad \text{Gl. IV.9}$$

Hierin ist  $\varepsilon_{Na_2Cr_2O_7, \text{miz. Lös.}}(\lambda)$  der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient von Natriumdichromat in der mizellären Lösung, die als Ganzes betrachtet wird. Es kann angenommen werden, daß die Zusammensetzung dieses Mediums sowie Druck und Temperatur Einfluß auf diese Größe haben. Die Schichtdicke  $d$  beträgt im Fall der errichteten und in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur 4 cm. Mit den Gleichungen IV.7, IV.8 und IV.9 läßt es sich herleiten, daß gilt:

$$\frac{E^\infty(\lambda) - E(\lambda)}{E^\infty(\lambda) - E^0(\lambda)} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{miz. L\"os.}}^\infty - c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{miz. L\"os.}}}{c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{miz. L\"os.}}^\infty - c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{miz. L\"os.}}^0} \quad \text{Gl. IV.10}$$

Kombiniert man die Gleichungen IV.6 und IV.10 und macht noch einige Umformungen, so erhält man folgende Formel für die Extinktion zur aktuellen Zeit  $t$ , welche ab dem Zeitpunkt  $t_0$  des Auswertungsbeginns gültig ist:

$$E(\lambda) = E^\infty(\lambda) - (E^\infty(\lambda) - E^0(\lambda)) \cdot \exp(-k_{\text{Lös}} \cdot (t - t_0)) \quad \text{Gl. IV.11}$$

Eine Analyse der Lösekinetik, die in Abbildung IV.29 gezeigt wird, wurde anhand der gemessenen Daten bei der Wellenlänge 372 nm vorgenommen. Wie sich aus einem Wertevergleich ergab, ist die Extinktion an dieser Stelle nämlich im relativ störungsfreien Intervall zwischen 320 nm und 620 nm maximal. Der Zeitpunkt des Auswertungsbeginns  $t_0$  wurde auf 160 s (Scan 32) nach Start des Meßverlaufs festgesetzt. Zu diesem Moment war der Injektionsvorgang seit ca. 5 s beendet. Mit Hilfe des Computerprogrammes Microcal™ Origin™ Version 5.0 (Firma Microcal Software Inc., Northampton, USA) erfolgte eine nichtlineare Parameteranpassung von Gleichung IV.11 an die Meßdaten. Als variabel wurden die Größen  $E^\infty(\lambda)$ ,  $E^0(\lambda)$  und  $k_{\text{Lös}}$  behandelt. Abbildung IV.30 zeigt die relevanten gemessenen Extinktionswerte zusammen mit der bestimmten Fitkurve in einer Auftragung gegen die Zeit nach Auswertungsbeginn, die  $t - t_0$  entspricht. Man erkennt, daß die Parameteranpassung zu einem zufriedenstellenden Ergebnis führte. Die ermittelte Fitkurve verläuft sehr gut durch die gemessenen Extinktionen. Folgende Werte ergaben sich für die optimierten Parameter: Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Lös}}$  für den Lösevorgang bei einer Temperatur von 35,7 °C wurde zu  $0,0046 \text{ s}^{-1}$  bestimmt, und die Extinktionen  $E^\infty(\lambda)$  und  $E^0(\lambda)$  errechneten sich zu 1,208 bzw. 0,633.

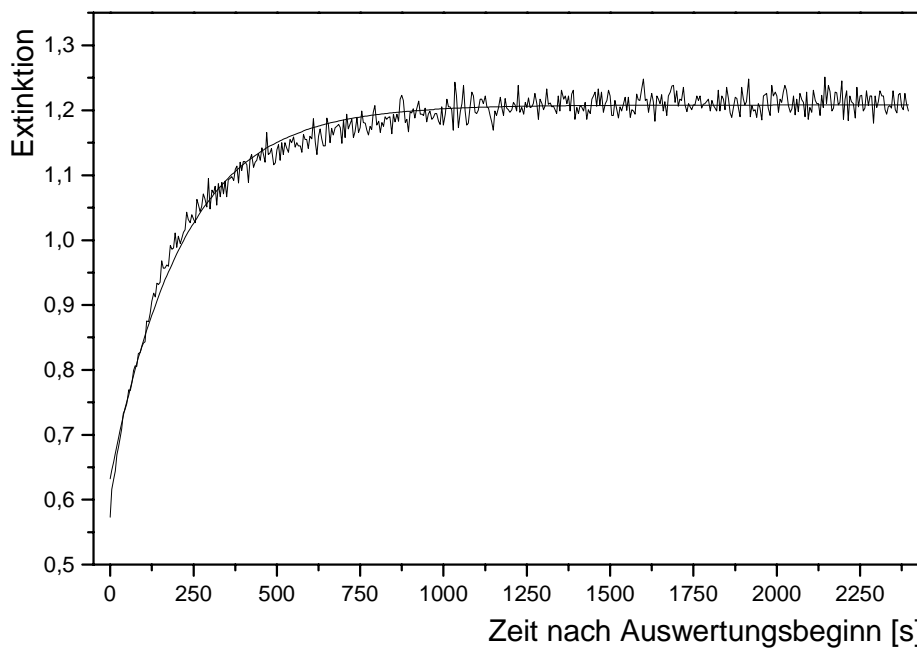


Abbildung IV.30: Extinktionsverlauf bei der Wellenlänge 372 nm aus der in Abbildung IV.29 gezeigten dreidimensionalen Messung mit Fitkurve in einer Auftragung gegen die Zeit nach dem festgesetzten Auswertungsbeginn ( $t_0 = 160 \text{ s}$ ; Scan 32) der auftretenden Lösekinetik.

Es läßt sich erwarten, daß die Geschwindigkeit des Löseprozesses durch die vorherrschende Temperatur beeinflußt wird. Dabei sollten Erwärmungen beschleunigend und Abkühlungen verlangsamend wirken. Tatsächlich wird diese Annahme durch eine Meßbeobachtung untermauert. Aus dem Extinktionsverlauf nach der unter diesem Punkt zuerst beschriebenen Injektion einer wäßrigen Natriumdichromat-Lösung in ein vergleichbares mizelläres w/c-System bei einer Temperatur von 10,6 °C wurde auf sehr ähnliche Weise eine viel kleinere Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Lös}}$  von nur  $0,00025 \text{ s}^{-1}$  bestimmt.

Das in Abbildung IV.31 gezeigte Absorptionsspektrum entspricht Scan 509 des zeitlichen Meßverlaufs (siehe Abb. IV.29), durch den der Löseprozeß vollständig beobachtet wurde, der infolge einer Injektion einer wäßrigen Natriumdichromat-Lösung in ein durch das Tensid di-HCF4 gebildetes mizelläres System stattfindet. Im Wellenlängenintervall von 330 nm bis 620 nm wurde daran ein Bandenanalyseverfahren (siehe Punkt III.3.8.1.4) zur Erzeugung einer an die Meßwerte angepaßten Summenkurve durchgeführt. Aufgrund sehr geringer detektierter Lichtintensitäten treten im Bereich unterhalb von 310 nm starke Störungen auf. Unterhalb von 280 nm wurden die Extinktionswerte mit Hilfe der einschlägigen Funktionen (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) des entwickelten Computerprogramms mit Null gleichgesetzt. Wegen ihrer Unvollständigkeit und der vorliegenden starken Störungen läßt sich die Absorption, die unterhalb von ca. 320 nm auftritt, nicht untersuchen. Die Bandenanalyse wurde deswegen nur über einen eingeschränkten Bereich ausgedehnt. In der gemessenen Extinktionskurve (M in Abb. IV.31) treten im gut auswertbaren Wellenlängenintervall zwischen 330 nm und 620 nm ein Absorptionsmaximum bei 372 nm ( $E = 1,23$ ) auf, wie durch Wertevergleich bestimmt wurde, und eine Schulter zwischen ca. 420 nm und ca. 535 nm. Wie es schon bei der Untersuchung des unter Punkt IV.2.2.1 behandelten Spektrums beobachtet wurde, führt auch in diesem Fall eine Bandenanalyse, die nur zwei Einzelbanden und eine veränderliche Grundlinie berücksichtigt, zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen. Die so bestimmte Summenkurve paßt nicht in zufriedenstellender Weise zu den Meßergebnissen. Ein sehr guter Erfolg konnte aber wieder durch die Berücksichtigung von drei Einzelbanden (A, B, C in Abb. IV.31) und einer veränderlichen Grundlinie (G in Abb. IV.31) erzielt werden. Die Ergebnisse der durchgeführten Bandenanalyse (Maximum an Iterationen: 500; Abbruchgröße:  $1 \cdot 10^{-5}$ ) sind auch in Abbildung IV.31 dargestellt. Es gelang, eine Summenkurve (S in Abb. IV.31) zu erzeugen, die sehr gut an die Meßwerte (M in Abb. IV.31) angepaßt ist. Tabelle IV.30 gibt wieder, welche Parameter für die drei berücksichtigten Einzelbanden ermittelt wurden. Bezüglich der veränderlichen Grundlinie wurde bestimmt, daß sie einen Achsenabschnitt von 0,02566 und eine Steigung von  $-0,00004 \text{ nm}^{-1}$  besitzt. Ihr nicht ganz waagerechter Verlauf kann zum Beispiel damit erklärt werden, daß das betreffende Hauptintensitätsspektrum der aufgenommenen zeitlichen Extinktionsentwicklung wegen der Injektion durch Probenschleifenausspülung (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) mit Kohlendioxid aus der Gasflasche bei einem höheren Druck gemessen wurde als das in der Berechnung verwendete Referenzintensitätsspektrum. Durch eine Kurvendiskussion an der um die veränderliche Grundlinie korrigierten Summenkurve lassen sich Wellenlängen  $\lambda_{\text{max}}$  und  $\lambda_{\text{WP}}$  für das Maximum und die Schulter, welche im Intervall zwischen 330 nm und 620 nm als Charakteristika im gemessenen Spektrum auftreten, von 371,40 nm ( $E = 1,20$ ) bzw. 443,25 nm ( $E = 0,16$ ) bestimmen. Diese Daten sind gegenüber den entsprechenden des unter Punkt IV.2.2.1 behandelten Spektrums (siehe Abb. IV.28) von Natriumdichromat in einer durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären Lösung um 1 nm bis 2 nm zu höheren Wellenlängen hin verschoben. Vermutlich hat dies seine Ursache in dem etwas niedrigeren Wassergehalt des hier vorliegenden mizellären w/c-Systems. Berücksichtigt man die unterschiedlichen injizierten Stoffmengen von Natriumdichromat, so stellt man fest, daß die Extinktionswerte der beiden Spektren sich recht gut miteinander vergleichen lassen. Die relativ geringen Diskrepanzen müssen nicht unbedingt auf Meßfehler zurückgeführt werden. Unter Umständen spielt auch ein hyperchromer bzw. hypochromer

den spielt auch ein hyperchromer bzw. hypochromer Effekt [526] des Lösemediums eine Rolle. Somit wird auch demonstriert, daß nach der hier angewandten Experimentiermethode auch dann noch brauchbare Meßergebnisse erzielt werden können, wenn in einem vorhergehenden Versuch schon einmal Farbstoff injiziert wurde. Ansonsten läßt sich das hier vorgestellte Spektrum sehr ähnlich interpretieren, diskutieren und mit Literaturergebnissen vergleichen wie dasjenige unter Punkt IV.2.2.1 (siehe dort).

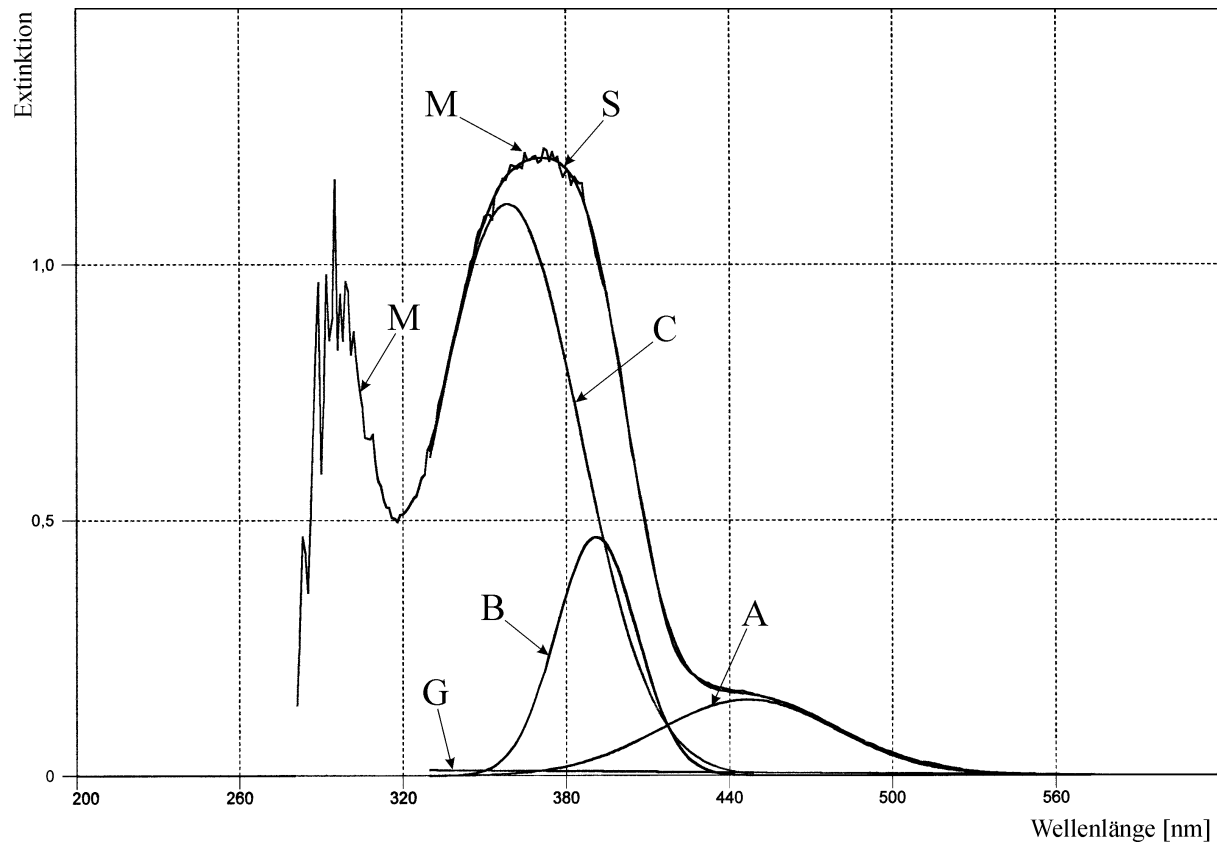


Abbildung IV.31: Extinktionsspektrum (Scan 509 aus dem in Abb. IV.29 gezeigten zeitlichen Meßverlauf) von Natriumdichromat in mizellärer Lösung (di-HCF4: 2,1 Gew.-%;  $W_0 = 12,6$ ;  $W_0^{kor} = 9,2$ ) in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 35,7^\circ\text{C}$ ;  $p = 301\text{bar}$ ) mit den Resultaten einer daran durchgeführten Bandenanalyse (3 Einzelbanden: A, B und C; Grundlinie: G; Summenkurve: S; Meßwerte: M).

Bezeichnung der Bande in Abb. IV.31	Bandennummer $k$	$E_{\max, k}$	$\lambda_{\max, k} [\text{nm}]$	$\Delta\lambda_{1/2, k} [\text{nm}]$
C	1	1,12	358,59	62,44
B	2	0,47	391,10	34,90
A	3	0,15	446,70	76,59

Tabelle IV.30: Durch Bandenanalyse ermittelte Parameter für die im Spektrum (siehe Abb. IV.31) von Natriumdichromat in mizellärer Lösung (Tensid: di-HCF4) in überkritischem Kohlendioxid berücksichtigten Einzelbanden.

### IV.2.3 Reaktionsgeschehen zwischen all-trans- $\beta$ -Carotin und Iod

Sowohl  $\beta$ -Carotin als auch Iod lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln. Werden die beiden Stoffe darin zusammengebracht, so können daraufhin mehrere verschiedene Reaktionen nach radikalischen Mechanismen [111] ablaufen, wenn die erforderlichen Voraussetzungen für die Bildung von Iodradikalen gegeben sind. Um effektiv die homolytische Spaltung von Iodmolekülen zu bewirken, ist bei gemäßigten Temperaturen die Einwirkung von UV- oder Sonnenlicht oder die Gegenwart von Radikalstartern notwendig [111]. Zu den Prozessen, die ablaufen können, gehören alle möglichen cis-trans-Isomerisierungen von all-trans- $\beta$ -Carotin und sämtliche erdenklichen Additionsvorgänge von Iod an das System konjugierter Doppelbindungen des organischen Farbstoffs [567-571]. Diese Reaktionsvorgänge verlaufen relativ langsam [568]. Ziemlich instabil sind die Stoffe, welche durch die Iodierungen entstehen. Sie spalten Iod recht leicht wieder ab [111]. Die Bildung ionischer Charge-transfer-Komplexe  $[C_{40}H_{56}I]^+ I_3^-$  [568], welche eine beachtliche elektrische Leitfähigkeit aufweisen, ist in Solventien mit vergleichsweise hoher Lösungsmittelpolarität ( $\epsilon_r \geq 10$ ), wie zum Beispiel 1,2-Dichlorethan ( $\epsilon_r = 10,42$  [61]), begünstigt. In Hexan ( $\epsilon_r = 1,8865$  [61]) entsteht diese Spezies praktisch gar nicht [568], und folglich kann damit auch in überkritischem Kohlendioxid nicht gerechnet werden. In Abhängigkeit von der Dichte ist letzteres Lösungsmittel nämlich durch eine noch geringere relative Dielektrizitätszahl charakterisiert (siehe Punkt II.3.1.1).

Weil sich  $\beta$ -Carotin und Iod in überkritischem Kohlendioxid lösen und weil die beiden Stoffe darin Absorptionen (siehe die Punkte IV.2.1.1 und IV.2.1.2) in dem Wellenlängenbereich aufweisen, der mit der errichteten Apparatur untersucht werden kann, bot es sich an, ein Experiment durchzuführen, in welchem das Reaktionsgeschehen zwischen diesen Stoffen in diesem Solvens in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet wird. Durch das UV-Licht der Emission (siehe Abb. VII.46) der verwendeten 150 W-Xenonlampe ist außerdem die effektive Bildung von Iodradikalen gewährleistet. In der Literatur scheint ein ähnlicher Versuch in überkritischem Kohlendioxid noch nicht beschrieben zu sein. Die Vorgehensweise war folgendermaßen: Zuerst wurden 19,5 mg Iod abgewogen<sup>69</sup> und in den Druckbehälter überführt. Eine 1000  $\mu$ L-Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.1) wurde außerdem mit einer Lösung der Konzentration  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$  von all-trans- $\beta$ -Carotin in n-Hexan befüllt. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen, thermostatisiert und dann mit Kohlendioxid beschickt. Es wurden Druck und Temperaturbedingungen von 300 bar und 41,5 °C eingestellt. Nach einer ausreichend langen Thermostatisierungszeit wurde eine Kinetikmessung (siehe Punkt III.3.8.1.2) mit einem Meßinkrement von 1,5 s eingeleitet. Bald darauf wurde eine Injektion durch Probenschleifenausspülung (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) mit 7 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche mit einer Flußrate von 5 mL/min vorgenommen. Es kam dadurch zu einem Druckanstieg bis auf ca. 370 bar, und die Temperatur stieg kurzfristig um ca. 1 °C an. Während der gesamten Meßzeit wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) gerührt.

Abbildung IV.32 zeigt acht zweidimensionale Absorptionsspektren zu verschiedenen Zeiten nach Injektionsbeginn, welche aus dem aufgezeichneten dreidimensionalen Extinktionsverlauf entnommen wurden. Nach 4,5 s, 12 s bzw. 27 s entstanden die Messungen mit den Nummern 1 bis 3. Da die Injektion hier noch in vollem Gange war, nehmen die Extinktionen bei ihnen im Absorptionsbereich von  $\beta$ -Carotin ( $270 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ ) von Kurve zu Kurve zu. Die Spektren mit den Nummern 4 und 5 wurden nach 57 s bzw. nach 87 s gemessen. Auch hier sind noch gewisse Steigerungen der Extinktionswerte zu verzeichnen ( $270 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ ). Spektrum 4 ist nämlich noch während der Nachspülphase aufge-

<sup>69</sup> Benützung einer Analysenwaage (Typ H 14) der Firma Mettler (Giessen); Genauigkeit:  $\pm 0,1 \text{ mg}$

nommen, und die Messung mit der Nummer 5 ist die erste aufgezeigte nach Beendigung des Injektionsvorganges. Die Kurven 6, 7 und 8 wurden nach 214,5 s, 537 s bzw. 694,5 s erstellt. Die Extinktionswerte nehmen hier von Spektrum zu Spektrum ab ( $270 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ ), da die Konzentrationen der verschiedenen vorliegenden Carotinverbindungen, die absorptionspektrophotometrisch beobachtbar sind, durch die ablaufenden Iodierungsreaktionen immer geringer wurden<sup>70</sup>. Aus dem Verhalten der Kurven bei Wellenlängen in der Nähe von 520 nm erkennt man, daß mit dem Fortschreiten der Zeit in überkritischem Kohlendioxid gelöstes Iod verbraucht wurde. Dies begründet sich folgendermaßen: Die Halogenkonzentration war zum Zeitpunkt der Erstellung des Referenzintensitätsspektrums für die Kinetikmessung am höchsten. Dementsprechend wurden zu diesem Moment um 520 nm herum, dort wo Iod in überkritischem Kohlendioxid am stärksten absorbiert (siehe Punkt IV.2.1.2), nur recht geringe Referenzintensitätswerte gemessen. Nach dem Start der Hauptmessung und der Injektion der Lösung von all-trans- $\beta$ -Carotin in n-Hexan wurden mit dem Verlauf der Zeit dann immer stärker negative Extinktionswerte in der nahen Umgebung von 520 nm bestimmt. Folglich wurden dort Hauptintensitäten gemessen, die in zunehmendem Maße größer als die korrespondierenden Referenzintensitätswerte waren. Dies wiederum bedeutet eine Abnahme der Konzentration von Iod in überkritischem Kohlendioxid mit fortschreitender Zeit.

Im Folgenden sei nun noch näher auf die Gestalt der Extinktionskurven im Absorptionsbereich von  $\beta$ -Carotin und seinen Abkömmlingen zwischen 270 nm und 500 nm eingegangen. Die Messungen der Nummern 1 bis 3 weisen ganz klar Ähnlichkeiten mit dem bereits bekannten Absorptionsverhalten von all-trans- $\beta$ -Carotin in überkritischem Kohlendioxid auf (siehe Punkt IV.2.1.1). Es lassen sich jeweils ein Maximum bei 431,3 nm bis 434,3 nm und beiderseits je eine Schulter bei 413,9 nm bis 414,5 nm und bei 454,5 nm bis 456,3 nm erkennen<sup>71</sup>. Die Absorptionsbereiche von  $\beta$ -Carotin ( $270 \text{ nm} \leq \lambda \leq 500 \text{ nm}$ ) und Iod ( $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 620 \text{ nm}$ ) überschneiden sich im Wellenlängenintervall von ca. 430 nm bis ca. 500 nm. Dies ist der Grund dafür, weswegen neben dem zentralen Maximum auf der Seite höherer Wellenlängen kein weiteres Maximum, sondern nur eine Schulter vorliegt. Die Abschwächung des betreffenden Charakteristikums rührt von der Abnahme der Konzentration von Iod her, die sich vermindern auf die gemessenen Extinktionswerte auswirkt. Das Spektrum mit der Nummer 4 wurde zu einem etwas späteren Zeitpunkt (57 s) nach Injektionsbeginn aufgenommen, und man bemerkt bereits erste Veränderungen in der Kurvengestalt als Folge der verschiedenen ablaufenden Isomerisierungs- und Iodierungsreaktionen. Aus der linken Schulter bei 413,9 nm bis 414,5 nm in den Kurven 1 bis 3 entwickelte sich ein Maximum bei 407,5 nm, das Maximum bei 431,3 nm bis 434,3 nm in den Kurven 1 bis 3 wurde zu einer Schulter bei 422,5 nm abgeschwächt, und die Schulter bei 454,5 nm bis 456,3 nm in den Kurven 1 bis 3 ist in Spektrum 4 bei 454,0 nm kaum mehr auszumachen<sup>71</sup>. Zudem ist im Bereich kurzer Wellenlängen unterhalb von ca. 320 nm die Tendenz zur Ausbildung eines Charakteristikums zu erkennen. In den Kurven 5, 6, 7 und 8 erhebt sich dort dann ein Maximum bei 293,2 nm bis 297,0 nm. Zwischen 350 nm und 500 nm weisen diese Spektren nur mehr jeweils ein Maximum auf, das zu einem breit ausgedehnten Absorptionsbereich gehört. Die betreffenden Positionen sind 401,3 nm (Messung-Nr.: 5), 385,9 nm (Messung-Nr.: 6), 383,9 nm (Messung-Nr.: 7) und 376,6 nm (Messung-Nr.: 8). Die Gestalt der Extinktionskur-

<sup>70</sup> Die Höhen der Extinktionswerte der Kurven 7 und 8 in Abbildung IV.32 sind weniger genau als die der anderen. Wegen einer technischen Störung wurde ca. 220 s nach Injektionsbeginn nämlich eine Veränderung an der Einstellung der Irisblende (IB gemäß Tab. VII.1) des spektroskopischen Aufbaus vorgenommen. Die dadurch entstandene Werteverfälschung wurde nachträglich rechnerisch korrigiert.

<sup>71</sup> Die angegebenen Wellenlängenwerte ergaben sich durch Kurvendiskussionen an Summenkurven, die mit Hilfe der Bandenanalysefunktion des entwickelten Computerprogrammes bestimmt wurden. Schultern werden durch die Lage ihrer Wendepunkte charakterisiert.

ven 5 bis 8 läßt sich recht gut mit der verschiedener cis- $\beta$ -Carotin-Spektren in Cyclohexan vergleichen, die von Eugster [569] und Mitarbeitern erstellt wurden. Der von den Forschern als cis- $\beta$ -Carotin C bezeichnete Stoff besitzt in diesem Lösungsmittel eine breite Absorption mit einem Maximum bei 385 nm bis 390 nm und eine weitere, deutlich weniger ausgedehnte mit einem Maximum bei ca. 280 nm [569]. Sein Spektrum entspricht von der Gestalt her den Meßkurven 5 bis 8 am besten. Etwas weniger gut paßt die Absorptionscharakteristik des Stoffes, der von Eugster [569] und Mitarbeitern als cis- $\beta$ -Carotin B bezeichnet wird. Das Spektrum von ihm in Cyclohexan weist eine breite Absorption mit einem Maximum bei  $(404 \pm 2)$  nm und eine deutlich schmalere bei einer Wellenlänge wenig unterhalb von 280 nm auf. Zusätzlich liegt aber noch eine schwache Bande bei ca. 340 nm vor. Es ist nicht anzunehmen, daß es während des in überkritischem Kohlendioxid durchgeführten Experiments zur Bildung eines einheitlichen Produktes kam. Deswegen ergeben sich die in Abbildung IV.32 gezeigten Extinktionskurven als Summation der Absorptionen aller gebildeter  $\beta$ -Carotin-Produkte. Dazu gehören zwar einerseits alle Stoffe, die sich durch die verschiedenen möglichen Isomerisierungen ergaben. Andererseits sind dazu aber auch die diversen Produkte der Iodierungen zu zählen. Iodiertes  $\beta$ -Carotin sollte aufgrund des verkleinerten konjugierten  $\pi$ -Systems bei kürzeren Wellenlängen absorbieren. Tatsächlich wird in der Literatur berichtet, daß sich dies so verhält, und als Größenordnung für die Verschiebung werden wenige Hundert Angström angegeben [567]. Mit einem größer werdenden Iodierungsgrad ist zudem mit immer höheren Anregungsenergien zu rechnen. Dadurch werden die Absorptionen von iodiertem  $\beta$ -Carotin beständig zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Dies könnte auch die Erklärung dafür sein, weswegen das Maximum der breiten Absorption der Extinktionskurven 5 bis 8 mit dem Fortschreiten der Zeit zu immer kürzeren Wellenlängen hin wandert. Von einem gewissen Einfluß wird es allerdings auch sein, daß die Konzentration von Iod in überkritischem Kohlendioxid im Verlauf der Zeit kleiner wird und daß es deswegen im betreffenden Wellenlängenbereich ( $430 \text{ nm} \leq \lambda \leq 620 \text{ nm}$ ) zu stärker werdenden Verringerungen der Extinktionswerte kommt. Das allmähliche Verschwinden der Absorption der  $\beta$ -Carotin-Produkte kann mit dem Fortschreiten des Iodierungsprozesses erklärt werden. Ab einem gewissen Iodierungsgrad können die gebildeten Verbindungen nicht mehr im untersuchbaren Wellenlängenbereich absorbieren. Dem Augenschein nach war der Inhalt des Druckbehälters etwa 2,5 Stunden nach der Injektion praktisch farblos.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, daß die Löslichkeit und Reaktivität von Iod in überkritischem Kohlendioxid einige interessante chemisch-technische Möglichkeiten eröffnet. Die Forscher Erkey und Weiss entwickelten zum Beispiel ein Verfahren zur Herstellung eines elektrisch leitenden Schaumstoffs aus einem Polypyrrol/Polyurethan-Polymerengemisch in überkritischem Kohlendioxid [171]. Iod wird darin als Oxidationsmittel verwendet. Es wird angestrebt, mit dem elektrisch leitenden Schaumstoff elektronische Sensoren zur Identifizierung von Chemikalien aufgrund einer Veränderung der Leitfähigkeit herzustellen. Bestimmt gibt es noch weitere Prozesse, in denen die Vorteile der Löslichkeit und Reaktivität von Iod in überkritischem Kohlendioxid genutzt werden können. Auch auf einem solchen Gebiet könnte in den kommenden Jahren mit der errichteten Apparatur gearbeitet werden. Weil Iod in überkritischem Kohlendioxid eine beobachtbare Absorption aufweist, ist es zum Beispiel möglich, Reaktionen, in denen dieser Stoff verbraucht wird, nachzuweisen und kinetisch zu untersuchen. Es könnten außerdem auch andere cis-trans-Isomerisierungen mit katalytischen Mengen Iod erforscht werden.



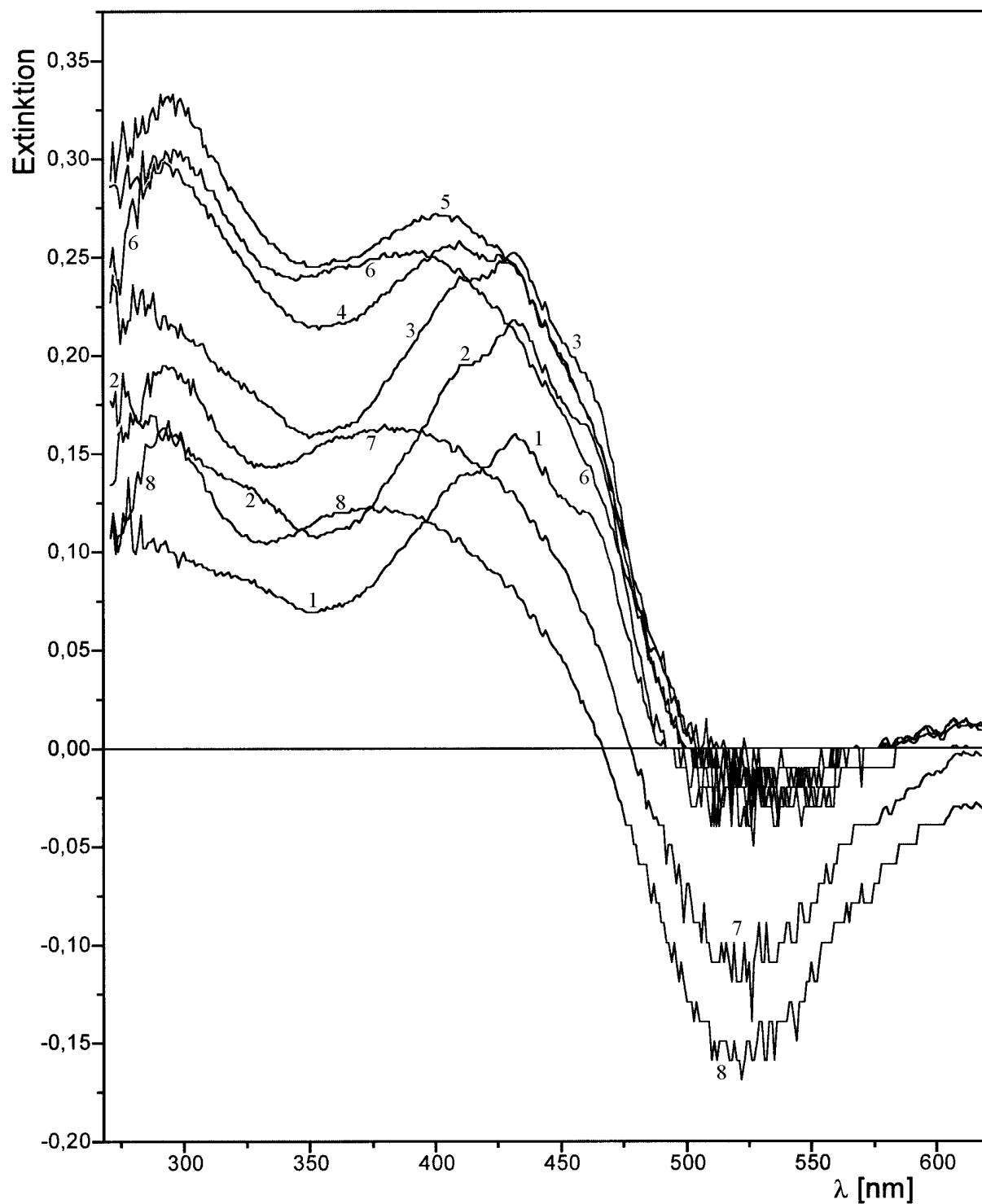


Abbildung IV.32: Absorptionsspektrophotometrische Beobachtung des Reaktionsgeschehens nach Zusammenführen von all-trans- $\beta$ -Carotin und Iod in überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta \approx 41,5^\circ\text{C}$ ;  $p \approx 370\text{ bar}$ ). Zeiten nach Injektionsbeginn: **1**: 4,5 s, **2**: 12 s, **3**: 27 s, **4**: 57 s, **5**: 87 s, **6**: 214,5 s, **7**: 537 s, **8**: 694,5 s.

#### IV.2.4 Reaktion von Natriumdichromat mit Ethanol in einem mizellären w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und Kohlendioxid

Durch die Arbeiten von Hutton [142, 572] und Mitarbeitern wurde gezeigt, daß mit dem nichtfluorierten Tensid Natrium-bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat (AOT, Aerosol-OT; siehe Punkt II.4.3) in überkritischem Kohlendioxid mizelläre w/c-Systeme gebildet werden können, wenn zur Erhöhung der Lösungsmittelpolarität (siehe Punkt II.3.1.2) ein Alkohol wie Ethanol oder n-Pentanol als Cosolvens zugesetzt wird. Es war den Forschern möglich, hydrophile Stoffe wie Methylorange und Riboflavin in den auf diese Weise gebildeten dispergierten wäßrigen Phasen zu lösen und sie darin absorptionsspektrophotometrisch nachzuweisen. So wie in verschiedenen Experimenten für die vorliegende Arbeit wäßrige Lösungen von Natriumdichromat in mizelläre w/c-Systeme, die durch die Tenside Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat und di-HCF<sub>4</sub> ausgebildet worden waren, hineininjiziert wurden (siehe Punkt IV.2.2), so geschah dies auch bei Vorliegen eines entsprechenden Mediums aus Wasser, AOT, Ethanol und komprimiertem Kohlendioxid.

Folgendermaßen wurde vorgegangen: Zunächst wurden im geöffneten Druckbehälter 16 mL einer Lösung von AOT in Ethanol der Konzentration 0,03 mol/L und 1,13 mL<sup>72</sup> Wasser vorgelegt. Danach wurde der Autoklav verschlossen, und eine 200 µL-Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.1) wurde mit einer wäßrigen Natriumdichromat-Lösung der Konzentration 0,05 mol/L befüllt. Anschließend wurde auf eine Temperatur von 34 °C thermostatisiert. Beim nachfolgenden Druckaufbau wurde beobachtet, daß ab ca. 80 bar eine transparente mizelläre Lösung im Autoklaven vorlag. Es wurden schließlich Druck- und Temperaturbedingungen von 200 bar und 34,7 °C eingestellt. Dann wurde eine Kinetikmessung (siehe Punkt III.3.8.1.2) mit einem Meßinkrement von 50 s eingeleitet. Bald darauf wurde eine Injektion durch Probenschleifenausspülung (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) mit 5 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche mit einer Flußrate von 10 mL/min vorgenommen. Es kam dadurch zu einem Druckanstieg bis auf maximal 255 bar, und die Temperatur stieg um ca. 1 °C an. Während der gesamten Meßzeit wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) gerührt.

Abbildung IV.33 zeigt den korrigierten aufgenommenen dreidimensionalen Extinktionsverlauf vor, während und nach der Injektion. Mit Hilfe der Funktionen des entwickelten Computerprogramms auf der Registerseite 3D-Darstellung (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) wurde die Graphik verschiedenen Eingriffen unterzogen. Zum einen erfolgte eine Datenberichtigung dadurch, daß eine Korrektur der Extinktionswerte nach der Bezugswellenlänge  $\lambda_{\text{Bezug}}$  gleich 620 nm durchgeführt wurde. Die Auswirkungen dieser Aktion waren nicht sehr groß, denn durch die Injektion war es im langwelligen Spektralbereich nur zu einer leichten Anhebung des Extinktionsgrundniveaus gekommen. Zum anderen wurde ab dem fünfundzwanzigsten aufgenommenen Absorptionsspektrum des Meßverlaufes eine Korrektur nach dem letzten Scan durchgeführt. Dadurch wurde ein gewisser Streueffekt ausgeglichen, der sich unmittelbar auf die Injektion hin einstellte. Die Extinktionswerte unterhalb von 280 nm wurden außerdem mit Null gleichgesetzt, weil in diesem Bereich aufgrund sehr niedriger detektierter Lichtintensitäten starke Störungen auftraten. Der x-Achse des Diagramms in Abbildung IV.33 ist die Nummer des Scans zugeordnet. Es ist Standard, daß bei jedem dreidimensionalen Extinktionsverlauf 512 Einzelmessungen vorgenommen werden. Im vorliegenden Fall stehen die Scans in einem zeitlichen Abstand von jeweils 50 s. Mit der Injektion, die 30 Sekunden lang dauerte, wurde ca. 1200 s (Scan 24) nach Start des Meßverlaufs begonnen. Die Extinktionen, die bis dahin Werte um Null hatten, stiegen daraufhin im Absorptionsbereich von Natriumdichromat abrupt und stark an. In der Folgezeit verblieben sie dann aber nicht bei konstanten

<sup>72</sup> Verwendung einer geeigneten Transferpette® (Firma Brand, Wertheim)

Werten, sondern fielen in exponentieller Weise ab. Gegen Ende der durchgeführten Messung waren in den einzelnen Spektren die für Natriumdichromat charakteristischen Absorptionen praktisch vollständig verschwunden.

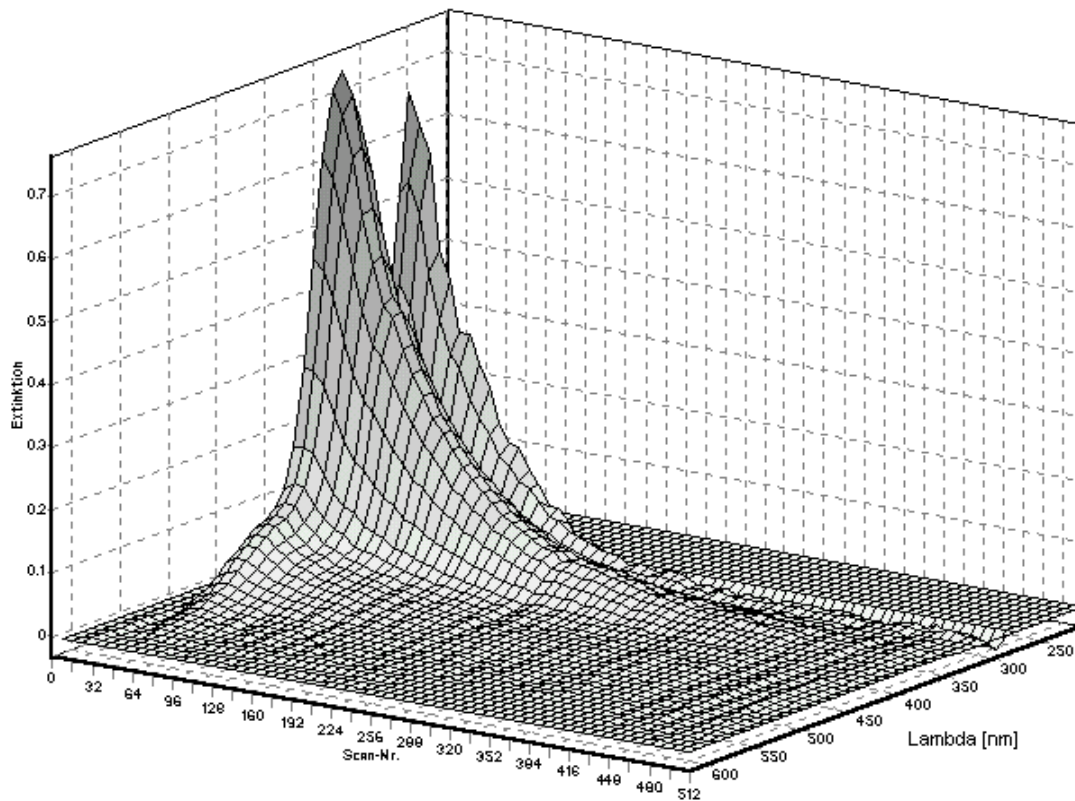


Abbildung IV.33: Zeitlicher Extinktionsverlauf vor, während und nach einer Injektion von 0,2 mL einer wäßrigen Lösung von Natriumdichromat mit der Konzentration  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/L in ein Mizelläres w/c-System aus Wasser (1,13 g), AOT (0,21 g), Ethanol (12,64 g) und komprimiertem Kohlendioxid. Druck- und Temperaturbedingungen während des gesamten Versuchs:  $34,7^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 35,7^\circ\text{C}$ ;  $200 \text{ bar} \leq p \leq 255 \text{ bar}$ ; Meßinkrement: 50 s.

Die Ursache für den beobachteten exponentiellen Extinktionsabfall ist, daß es nach der Injektion zu einer Reaktion kommt. Natriumdichromat oxidiert dabei Ethanol über Ethanal zu Essigsäure und wird dadurch verbraucht. Bezüglich der ablaufenden Reaktionsmechanismen sei auf die einschlägige Literatur [110, 573] verwiesen. Die verschiedenen aus Natriumdichromat letztendlich entstehenden Cr(III)-Verbindungen und die weniger stark reduzierten Zwischenstufen führen in den aufgenommenen Extinktionsspektren zu keinen bemerkbaren Absorptionen. Die beobachtbare Gesamtgeschwindigkeit des Redoxprozesses hängt von den Konzentrationen an Natriumdichromat und Ethanol im w/c-System ab. Weil der Alkohol im großen Überschuß vorliegt, kann näherungsweise angenommen werden, daß seine Menge im Druckbehälter während des Reaktionsablaufs konstant bleibt. Deswegen läßt sich für den Redoxprozeß ein differentielles Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung formulieren. Es kann angeschrieben werden zu:

$$-\frac{d c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}}{d t} = k_{\text{RedOx}} \cdot c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}} \quad \text{Gl. IV.12}$$

Hierin ist  $k_{\text{RedOx}}$  die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Redoxreaktion, und  $c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}$  ist die Konzentration von Natriumdichromat zur aktuellen Zeit  $t$  in dem w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und komprimiertem Kohlendioxid. Vom differentiellen zum integralen Zeitgesetz gelangt man durch Trennung der Variablen und eine nachfolgende Integration. Beim letzteren Schritt werden der Zeitpunkt  $t_0$  des Auswertungsbeginns und die aktuelle Zeit  $t$  als untere bzw. obere Integrationsgrenze angewandt. Es ergibt sich:

$$\frac{c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}}{c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}^0} = \exp(-k_{\text{RedOx}}(t - t_0)) \quad \text{Gl. IV.13}$$

Die Größe  $c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}^0$  entspreche der Konzentration von Natriumdichromat in dem w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und komprimiertem Kohlendioxid zum Zeitpunkt  $t_0$  des Auswertungsbeginns. Für die bei der Wellenlänge  $\lambda$  beobachtbaren Extinktionen  $E(\lambda)$ ,  $E^0(\lambda)$  und  $E^\infty(\lambda)$  dieses farbigen Stoffes in diesem Medium zur aktuellen Zeit  $t$ , zum Zeitpunkt des Auswertungsbeginns bzw. nach Verstreichen einer unendlich langen Zeitspanne gilt:

$$E(\lambda) = \varepsilon_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}(\lambda) \cdot c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}} \cdot d + E_{\text{Grund}, \text{System}}(\lambda) \quad \text{Gl. IV.14}$$

$$E^0(\lambda) = \varepsilon_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}(\lambda) \cdot c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}^0 \cdot d + E_{\text{Grund}, \text{System}}(\lambda) \quad \text{Gl. IV.15}$$

$$E^\infty(\lambda) = E_{\text{Grund}, \text{System}}(\lambda) \quad \text{Gl. IV.16}$$

Hierin ist  $\varepsilon_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}(\lambda)$  der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient von Natriumdichromat in dem w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und komprimiertem Kohlendioxid. Die Zusammensetzung dieses Mediums, der Druck und die Temperatur haben Einfluß auf diese Größe. Die Schichtdicke  $d$  beträgt im Fall der errichteten Apparatur 4 cm. Mit den Gleichungen IV.14, IV.15 und IV.16 läßt sich folgende Beziehung herleiten:

$$\frac{E(\lambda) - E^\infty(\lambda)}{E^0(\lambda) - E^\infty(\lambda)} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}}{c_{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{System}}^0} \quad \text{Gl. IV.17}$$

Kombiniert man die Gleichungen IV.13 und IV.17 und macht noch einige Umformungen, so erhält man folgende Formel für die Extinktion zur aktuellen Zeit  $t$ , welche ab dem Zeitpunkt  $t_0$  des Auswertungsbeginns gültig ist.

$$E(\lambda) = (E^0(\lambda) - E^\infty(\lambda)) \cdot \exp(-k_{\text{RedOx}}(t - t_0)) + E^\infty(\lambda) \quad \text{Gl. IV.18}$$

Eine Untersuchung der Reaktionskinetik, die in Abbildung IV.33 gezeigt wird, wurde anhand der Daten vorgenommen, die bei der Wellenlänge 362 nm gemessen wurden. Im relativ störungsfreien Intervall zwischen 320 nm und 620 nm ist die Extinktion an dieser Stelle nämlich maximal, wie sich durch einen Wertevergleich ergab. Der Zeitpunkt des Auswertungsbeginns  $t_0$  wurde auf 2500 s (Scan 50) nach Start des Meßverlaufs festgesetzt. Ab diesem Moment lag nach der Injektion mit ihren Nachwirkungen ein weitgehend ausgeglichenes kineti-

sches Verhalten vor. Mit Hilfe des Computerprogrammes Microcal™ Origin™ Version 5.0 (Firma Microcal Software Inc., Northampton, USA) wurde eine nichtlineare Anpassung der Parameter von Gleichung IV.18 an die Meßdaten vorgenommen. Als variabel wurden die Größen  $E^0(\lambda)$ ,  $E^\infty(\lambda)$  und  $k_{\text{RedOx}}$  behandelt. Abbildung IV.34 zeigt die relevanten gemessenen Extinktionswerte zusammen mit der bestimmten Fitkurve in einer Auftragung gegen die Zeit nach Auswertungsbeginn, die  $t - t_0$  entspricht. Man erkennt, daß die Parameteranpassung zu einem zufriedenstellenden Ergebnis führte. Die ermittelte Fitkurve verläuft sehr gut durch die gemessenen Extinktionen. Folgende Werte ergaben sich für die optimierten Parameter: Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{RedOx}}$  für den Redoxvorgang bei einer Temperatur von  $(35,4 \pm 0,3)^\circ\text{C}$  wurde zu  $0,00028\text{ s}^{-1}$  bestimmt, und die Extinktionen  $E^0(\lambda)$  und  $E^\infty(\lambda)$  errechneten sich zu 0,586 bzw. 0,002.

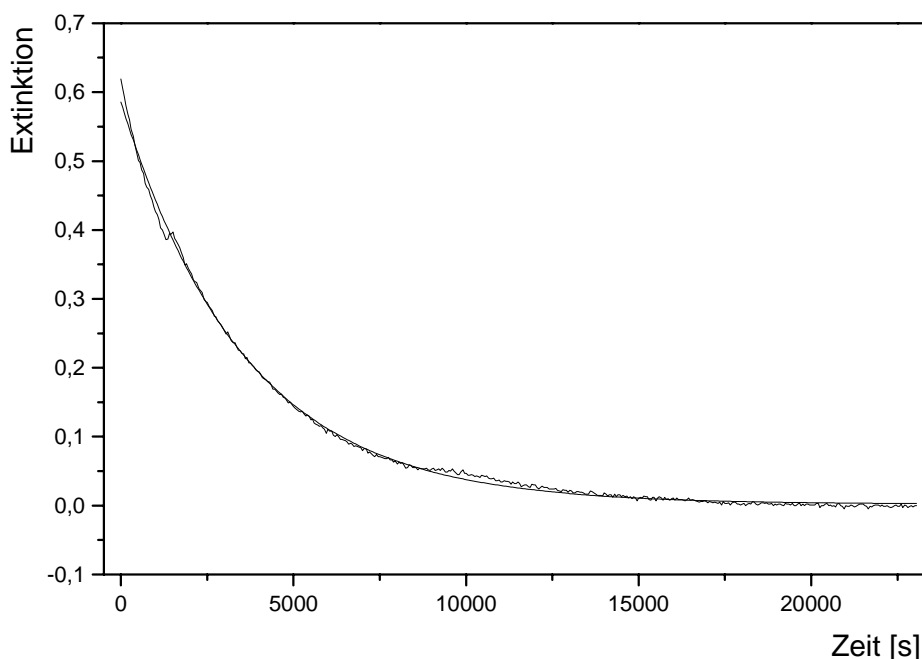


Abbildung IV.34: Extinktionsverlauf bei der Wellenlänge 362 nm aus der in Abbildung IV.33 gezeigten Messung mit Fitkurve in einer Auftragung gegen die Zeit nach dem festgesetzten Auswertungsbeginn ( $t_0 = 2500\text{ s}$ ; Scan 50) der auftretenden Reaktionskinetik ( $35,1^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 35,7^\circ\text{C}$ ;  $252\text{ bar} \leq p \leq 254\text{ bar}$ ).

Ein sehr ähnliches weiteres Experiment, das durchgeführt wurde, gibt eine Bestätigung dafür, daß durch Kinetikmessungen, die mit der errichteten Apparatur durchgeführt werden, reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Von dem oben beschriebenen Versuch unterschied es sich im wesentlichen nur dadurch, daß die im w/c-System vorhandene Menge Wasser um 0,33 mL geringer war und daß die Druck- und Temperaturbedingungen ein wenig abwichen. Die Auswertung des aufgezeichneten kinetischen Kurvenverlaufs bei der Wellenlänge 362 nm ergab einen Wert von  $0,00030\text{ s}^{-1}$  für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{RedOx}}$  der abgelaufenen Redoxreaktion ( $35,6^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 35,8^\circ\text{C}$ ;  $271\text{ bar} \leq p \leq 273\text{ bar}$ ). Dieses Resultat unterscheidet sich nur wenig von dem des ersten Versuches. Die geringe Abweichung kann auf Meßungenauigkeiten und auf die leicht veränderten Versuchsbedingungen zurückgeführt werden.

Das in Abbildung IV.35 gezeigte Spektrum entspricht Scan 29 des zeitlichen Extinktionsverlaufs (siehe Abb. IV.33) zum ersten beschriebenen Experiment. Es wurde diese Ein-

zelmessung ausgewählt, weil darin maximale Absorptionswerte vorliegen. Im Wellenlängenintervall von 330 nm bis 620 nm wurde daran ein Bandenanalyseverfahren (siehe Punkt III.3.8.1.4) zur Erzeugung einer Summenkurve durchgeführt. Aufgrund sehr geringer detektierter Lichtintensitäten treten im Bereich unterhalb von ca. 295 nm starke Störungen auf. Unterhalb von 280 nm wurden die Extinktionswerte mit Hilfe der einschlägigen Funktionen (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) des entwickelten Computerprogramms mit Null gleichgesetzt. Wegen ihrer Unvollständigkeit und der vorliegenden starken Störungen läßt sich die Absorption, die unterhalb von ca. 320 nm auftritt, nicht berücksichtigen. Das Bandenanalyseverfahren wurde deswegen nur über einen eingeschränkten Bereich ausgedehnt. In der gemessenen Extinktionskurve (M in Abb. IV.35) treten im gut auswertbaren Wellenlängenintervall zwischen 330 nm und 620 nm ein Absorptionsmaximum bei 362 nm ( $E = 0,78$ ) auf, wie durch Wertevergleich bestimmt wurde, und eine Schulter zwischen ca. 415 nm und ca. 530 nm. Die Erzeugung einer Summenkurve durch das Bandenanalyseverfahren wurde mit Berücksichtigung von drei Einzelbanden (A, B, C in Abb. IV.35) und einer veränderlichen Grundlinie (G in Abb. IV.35) durchgeführt, um die Vergleichbarkeit mit den Spektrenuntersuchungen unter den Punkten IV.2.2.1 und IV.2.2.2 zu wahren und weil sich so das beste Ergebnis erzielen ließ. Die Ergebnisse des durchgeführten Bandenanalyseverfahrens (Maximum an Iterationen: 500; Abbruchgröße:  $1 \cdot 10^{-5}$ ) sind auch in Abbildung IV.35 dargestellt. Es gelang, eine Summenkurve (S in Abb. IV.35) zu erzeugen, die sehr gut an die Meßwerte (M in Abb. IV.35) angepaßt ist. Tabelle IV.31 gibt wieder, welche Parameter für die drei berücksichtigten Einzelbanden ermittelt wurden. Bezüglich der veränderlichen Grundlinie wurde bestimmt, daß sie einen Achsenabschnitt von  $-0,04645$  und eine Steigung von  $-0,00007 \text{ nm}^{-1}$  besitzt. Daß sie nicht ganz waagerecht verläuft, kann zum Beispiel damit erklärt werden, daß das betreffende Hauptintensitätsspektrum der aufgenommenen zeitlichen Extinktionsentwicklung wegen der Injektion durch Probenschleifenausspülung (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) mit Kohlendioxid aus der Gasflasche bei einem höheren Druck gemessen wurde als das in der Berechnung verwendete Referenzintensitätsspektrum. Durch eine Kurvendiskussion an der um die veränderliche Grundlinie korrigierten Summenkurve lassen sich Wellenlängen  $\lambda_{\max}$  und  $\lambda_{WP}$  für das Maximum und die Schulter, welche im Intervall zwischen 330 nm und 620 nm als Charakteristika im gemessenen Spektrum auftreten, von 361,79 nm ( $E = 0,80$ ) bzw. 443,85 nm ( $E = 0,10$ ) bestimmen.

Bezeichnung der Bande in Abb. IV.35	Bandennummer $k$	$E_{\max, k}$	$\lambda_{\max, k} [\text{nm}]$	$\Delta\lambda_{1/2, k} [\text{nm}]$
C	1	0,77	359,78	61,02
B	2	0,06	386,17	30,07
A	3	0,10	436,30	96,22

Tabelle IV.31: Durch Bandenanalyse ermittelte Parameter für die im Extinktionsspektrum (siehe Abb. IV.35) von Natriumdichromat in einem mizellären w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und komprimiertem Kohlendioxid berücksichtigten Einzelbanden.

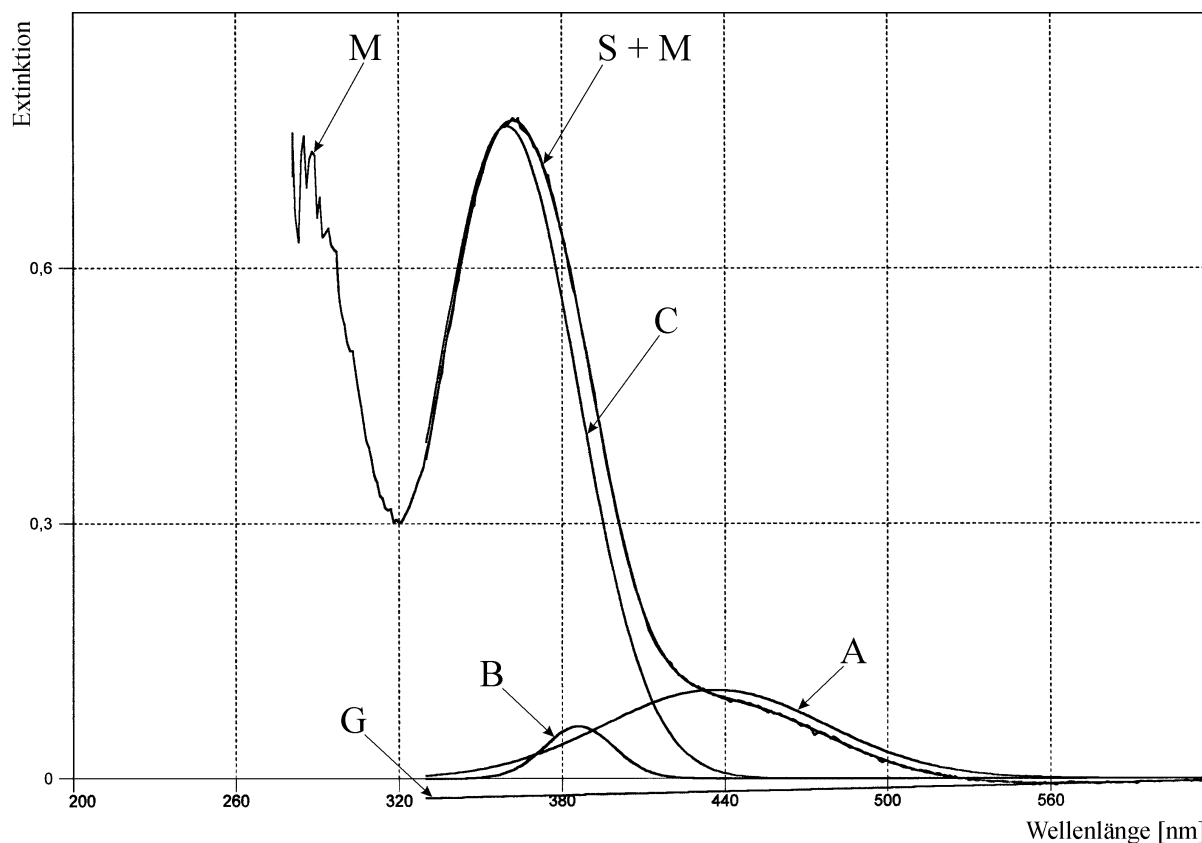


Abbildung IV.35: Extinktionsspektrum (Scan 29 aus dem in Abb. IV.33 gezeigten Meßverlauf) von Natriumdichromat in einem mizellären w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und Kohlendioxid ( $\Theta = 35,1^\circ\text{C}$ ;  $p = 253 \text{ bar}$ ) mit den Resultaten einer Bandenanalyse (3 Einzelbanden: A, B und C; Grundlinie: G; Summenkurve: S; Meßwerte: M).

Im Folgenden seien noch einige Bemerkungen dazu gemacht, welche Schlußfolgerungen aus dem in Abbildung IV.35 gezeigten Spektrum von Natriumdichromat in dem mizellären w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und Kohlendioxid gezogen werden können. Besonders aufschlußreich ist die Lage des Maximums der starken und vollständig erfaßten Absorptionsbande. Vergleicht man mit den Spektren von Natriumdichromat in den mizellären w/c-Systemen, die durch Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat und di-HCF<sub>4</sub> gebildet worden waren (siehe die Abbn. IV.28 bzw. IV.31 unter den Punkten IV.2.2.1 bzw. IV.2.2.2), so stellt man fest, daß eine Verschiebung um ca. 8 nm bzw. ca. 10 nm zu kürzerer Wellenlänge hin vorliegt. Dies zeigt an, daß Natriumdichromat in dem mizellären w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und Kohlendioxid in einer anderen Weise gelöst war.

Wegen der großen Menge eingesetzten Ethanols wurde angezweifelt, ob es sich in einer dispergierten wäßrigen Phase befand. Deshalb wurde in einem eigenen Experiment getestet, ob Natriumdichromat auch bei Abwesenheit von AOT durch ein sonst gleich zusammengesetztes System, das jedoch keine inversen Tensidaggregate enthält, gelöst werden kann. Folgendermaßen wurde vorgegangen: Zunächst wurden im geöffneten Druckbehälter 16 mL Ethanol und 1,13 mL<sup>73</sup> Wasser vorgelegt. Danach wurde der Autoklav verschlossen, und eine 200 µL-Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektionsventil (EI in Abb. III.1) wurde mit einer wäßrigen Natriumdichromat-Lösung der Konzentration 0,05 mol/L befüllt. Anschließend erfolgte eine Thermostatisierung, und dann wurde eine Beschickung mit Kohlendioxid vorgenommen. Es wurden Druck- und Temperaturbedingungen von 206 bar und 35,3 °C ein-

<sup>73</sup> Verwendung einer geeigneten Transferpette® (Firma Brand, Wertheim)

gestellt. Dann wurde eine Kinetikmessung (siehe Punkt III.3.8.1.2) eingeleitet. Bald darauf erfolgte eine Injektion durch Probenschleifenausspülung (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) mit Kohlendioxid aus der Gasflasche. Es kam dadurch zu einem Druckanstieg bis auf maximal 291 bar, und die Temperatur stieg kurzfristig um ca. 1 °C an. Während der gesamten Meßzeit wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) gerührt. Nach der Injektion stellte sich schnell ein transparenter orangefarbener Autoklavenninhalt ein, was anzeigt, daß Natriumdichromat in dem System aus Wasser, Ethanol und komprimiertem Kohlendioxid aufgrund der Lösungsmittelmodifizierung (siehe Punkt II.3.1.2) auch ohne die Gegenwart von AOT aufgenommen wurde. Im erfaßten zeitlichen Extinktionsverlauf traten die Absorptionen von Natriumdichromat anfangs stark in Erscheinung, und dann nahmen sie nach einem exponentiellen Kurvenverlauf ab, weil die bekannte Redoxreaktion mit Ethanol stattfand. Ansonsten fiel auf, daß die Grundextinktion über den gesamten beobachteten Wellenlängenbereich hinweg relativ stark angehoben wurde. Bei dem Experiment mit dem w/c-System, das AOT enthielt, trat dieser Effekt auch auf, er war aber wesentlich schwächer ausgeprägt. Unter Umständen war der relativ starke Anstieg der Grundextinktion in dem Experiment ohne AOT auf die Bildung winzig kleiner Wassertropfchen zurückzuführen, die zwar mit dem Auge nicht erkennbar waren, die aber trotzdem eine Streuung verursachten. Aus dem aufgezeichneten Extinktionsverlauf wurde an geeigneter Stelle ein Absorptionsspektrum entnommen. Von der Gestalt her ähnelte es dem in Abbildung IV.35. Es wurde ein Bandenanalyseverfahren daran ausgeführt, um eine an die Meßwerte angepaßte Summenkurve zu erzeugen, was nach bewährter Art und Weise gut gelang. Eine durchgeführte Kurvendiskussion ergab, daß das Maximum der starken und vollständig ausgeprägten Absorptionsbande bei 362,49 nm lag und die Schulter durch einen Wendepunkt bei 445,20 nm charakterisiert war. Diese Werte stimmen mit den entsprechenden Daten zu dem in Abbildung IV.35 gezeigten Spektrum mit geringen Abweichungen zu höheren Wellenlängen hin überein. Somit läßt sich der Rückschluß ziehen, daß sich Natriumdichromat in dem mizellären w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und Kohlendioxid hauptsächlich in der kontinuierlichen Phase befand. Zu einem gewissen Anteil wird es sich wohl aber auch in der dispergierten wäßrigen Phase aufgehalten haben. Durch experimentelle Ergebnisse läßt sich dies untermauern: Es ist anzunehmen, daß die dispergierte Phase auch das in Wasser lösliche Ethanol enthielt. Mit einem UV/VIS-Spektrophotometer der Firma Varian Deutschland GmbH (Darmstadt) vom Typ Cary 3E wurde deswegen ein Absorptionsspektrum von Natriumdichromat in diesem Alkohol als alleiniges Lösungsmittel erstellt. Durch Erzeugen einer Fitkurve an die gemessenen Daten und anschließendes Ausführen einer Kurvendiskussion wurde bei 356,62 nm das Maximum einer Absorptionsbande und bei 439,13 nm der charakterisierende Wendepunkt einer Schulter festgestellt. Hinsichtlich des Lösungsmittels Wasser finden sich in der Literatur folgende Informationen: Einem Spektrenatlas [563] läßt sich entnehmen, daß das betreffende Absorptionsmaximum in einer wäßrigen Dichromat-Lösung bei 351 nm liegt. Radhakrishna und Sharma [565] geben aufgrund ihrer Messung einen Wert von 355 nm an. In Ethanol und in Wasser befindet sich das Absorptionsmaximum von Natriumdichromat also bei kürzeren Wellenlängen als in dem System aus Wasser, Ethanol und Kohlendioxid, das kein AOT enthielt. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, daß die Wellenlängen für das Absorptionsmaximum und die Schulter in dem mizellären w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und Kohlendioxid etwas zu niedrigeren Werten hin verschoben sind. Das in der dispergierten wäßrigen und ethanolhaltigen Phase gelöste Natriumdichromat, das dort vermutlich bei kürzeren Wellenlängen absorbiert, könnte dies bewirken.

Im Folgenden sei noch kurz auf die Höhe der Extinktionen des Spektrums, das in Abbildung IV.35 gezeigt wird und das die größten Werte im betreffenden aufgenommenen Extinktionsverlauf aufweist, eingegangen. Mit Berücksichtigung der unterschiedlichen Stoffmengen, die injiziert wurden, ist festzustellen, daß im Vergleich mit den Spektren von Natriumdichromat in den mizellären w/c-Systemen, die durch Perfluoropolyetherammoniumcarbo-



xylat und di-HCF<sub>4</sub> gebildet worden waren (siehe die Abb. IV.28 bzw. IV.31 unter den Punkten IV.2.2.1 bzw. IV.2.2.2), die Absorptionen relativ niedrig sind. Einerseits kann dies auf die Unterschiedlichkeit der Löseumgebungen zurückgeführt werden. Unter Umständen spielt nämlich ein hyperchromer bzw. hypochromer Effekt [526] eine Rolle. Andererseits tritt mit Ethanol eine Redoxreaktion auf, durch die Natriumdichromat verbraucht wird, was zur Verringerung der Extinktionswerte im betreffenden Absorptionsbereich führt. Was weitere Interpretationen bezüglich des Spektrums in Abbildung IV.35 und des daran angewandten Bandenanalyseverfahrens anbelangt, sei auf die entsprechenden Ausführungen unter Punkt IV.2.2.1 verwiesen, die in analoger Weise gültig sind.

#### IV.2.5 Löseversuche mit dem Surfactant Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat

Unter diesem Punkt werden Versuche mit dem Tensid Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat ( $M = 1112,35 \text{ g/mol}$ ) vorgestellt, und zwar unter dem Aspekt der Fähigkeit dieses Surfactants, sich in komprimiertem Kohlendioxid zu lösen und mizelläre w/c-Systeme auszubilden. Bei allen Experimenten, die beschrieben werden, befand sich die Hochdruckanlage in einem Zustand, in dem keine Injektionsmöglichkeit gegeben war. Er unterschied sich von Apparaturaufbau 3 (siehe Punkt III.1) dadurch, daß das Gerät mit den beiden Dreiwege-Kugelhähnen (EK1 und EK2 in Abb. III.3) und die daran angegliederte Rückschlagklappe (RV3 in Abb. III.3) zum Zwecke der Erzielung einer besseren Druckstabilität entnommen worden waren. Die dadurch zunächst entstandenen offenen Anschlußstellen wurden durch Blindverschlüsse abgedichtet.

Beim ersten Versuch wurden zunächst  $3,34 \text{ g}$  ( $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) Tensid und  $0,54 \text{ mL}$  (ca.  $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  Wasser) einer MES-Pufferlösung der Konzentration  $0,1 \text{ mol/L}$ , die pro Milliliter ein Milligramm Lipase aus *Chromobacterium viscosum* enthielt, auf den Boden der Druckbehälterkammer gegeben ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Tensid}} = 10$ ). Danach wurde die Einsatzschale (siehe Punkt III.3.1.7) an der Rührwelle (15c in Abb. III.7) des MagneDrive® II-Rührers (siehe Punkt III.3.1.1.3.2) angebracht, mit  $10 \text{ mg}$  o-Nitrophenylpalmitat beschickt und verschlossen. Es war fest damit gerechnet worden, daß sich das Tensid im komprimierten Kohlendioxid lösen und ein mizelläres w/c-System bilden würde. Deswegen war es auch geplant, ohne Vorversuche gleich zu testen, ob eine enzymatisch katalysierte Esterhydrolyse in diesem Medium nachgewiesen werden kann. Die in den Druckbehälter eingesetzten Mengen von Tensid und Wasser sowie die Wahl der Pufferlösung und des Enzyms richten sich nach einer einschlägigen Versuchsbeschreibung von Holmes [256] und Mitarbeitern. Die Forscher berichten in ihrem Artikel über die enzymatisch katalysierte Hydrolyse von p-Nitrophenylbutyrat in einer durch das Surfactant di-HCF<sub>4</sub> gebildeten mizellären Lösung in flüssigem Kohlendioxid (siehe auch Punkt II.5.3.3). Nach dem Treffen der Vorbereitungen wurde der Druckbehälter verschlossen, thermostatisiert und dann unter Druck gesetzt. Es stellte sich heraus, daß sich das Tensid bei einer Temperatur von ca.  $32^\circ\text{C}$  und Drücken bis zu dem höchsten eingestellten von  $380 \text{ bar}$  sowie mit der gegebenen Zusammensetzung des Druckbehälterinhalts zumindest zum größten Teil nicht löst. Bei laufendem BOLA-Power-Magnetührstab (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) wirbelten so viele Flocken in der Kammer des Autoklaven herum, daß das Erstellen von brauchbaren Spektren unmöglich war. Auf Abschalten des Magnetührers hin setzten sich die Tensidpartikel langsam auf dem Druckbehälterboden und auf dem Deckel der Einsatzschale ab. Was sich hinsichtlich der ins Auge gefaßten Enzymreaktion ergab, wird unter Punkt IV.2.6.4 dargestellt. Nach dem Druckablaß konnten ca.  $1,5 \text{ g}$  verschmutztes Ten-

sid aus dem Autoklaveninneren zurückerhalten werden. Sie waren beim Entspannen nicht aus dem Druckbehälter herausgerissen worden.

In den weiteren Versuchen standen nach der gemachten Erfahrung nur noch die Löslichkeit des Tensids in komprimiertem Kohlendioxid und seine Fähigkeit, ein mizelläres w/c-System darin auszubilden, im Interesse. Mit der Einsatzschale wurde nicht mehr gearbeitet. Dafür wurde teilweise der Spiegeleinsatz (siehe Punkt III.3.1.8) verwendet. Von der unge reinigten zurückerhaltenen Tensidsubstanz wurden im zweiten Experiment 1,0 g (ca.  $8,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) zusammen mit 0,5 mL ( $2,77 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ) Wasser auf den Boden der Autoklavenkammer gegeben ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Tensid}} = 31$ ). Außerdem wurde zum Zwecke des eindeutigen Erkennens eines sich eventuell bildenden mizellären w/c-Systems eine geringe Menge festen Kaliumpermanganats hinzugefügt. Das Beobachten eines transparenten Druckbehälterinhalts ohne herumwirbelnde Flocken bedeutet nämlich nicht zwangsläufig, daß eine mizelläre Lösung bzw. eine Mikroemulsion vorliegt. Vielmehr kann es auch sein, daß das Tensid an nicht einsichtigen Orten (z. B. hinter der polierten Metallplatte des eventuell verwendeten Spiegeleinsatzes, auf dem Rührblatt, an bestimmten Bereichen der Wand der Autoklavenkammer, an der Unterseite des Deckels) festhaftet. Somit besteht die Gefahr von Fehlinterpretationen. Durch das Zugesehensein einer farbigen ionischen Substanz, die sich nur in einer wäßrigen Umgebung löst, ist es aber möglich, diese zu vermeiden. Wird ein transparenter Druckbehälterinhalt beobachtet und wirbeln keine Flocken umher, so liegt nur dann ein mizelläres w/c-System vor, wenn auch Farbigkeit festzustellen ist. Diese rührt bei ihrem Vorliegen daher, daß die farbige ionische Substanz in einer dispergierten wäßrigen Phase gelöst ist. Ist der Druckbehälterinhalt dagegen farblos, so läßt dies darauf schließen, daß sich das Surfactant in irgendeinem nicht einsichtigen Winkel in der Autoklavenkammer festhaftend abgelagert hat. Es sei noch angemerkt, daß sich der Zusatz einer ionischen Substanz etwas auf das Phasenverhalten eines tensidhaltigen w/c-Systems auswirkt. Durch die Erhöhung der Ionenstärke ist eine Verschiebung der Trübungspunkte zu niedrigeren Drücken hin zu erwarten (siehe Punkt II.5.3.4.5). Nach seiner Beschickung wurde der Druckbehälter verschlossen, thermostatisiert und dann unter Druck gesetzt. Bei Temperaturen zwischen 28,5 °C und 32,3 °C wurden bis hinauf zum höchsten eingestellten Druck von 380 bar sehr viele Schwebeteilchen beobachtet. Eine Farbigkeit des Druckbehälterinhalts trat nicht auf. Unter den vorliegenden Bedingungen, die sich etwas von denen des ersten beschriebenen Versuchs unterscheiden, war das Tensid also ebenfalls zumindest schlecht löslich, und es bildete sich kein mizelläres w/c-System. Weil sich beim Reinigen des Autoklaven zeigte, daß die Verwendung von Kaliumpermanganat unschöne und relativ schwer zu beseitigende Braunstein-Abscheidungen an den Edelstahlflächen der Druckbehälterkammer zur Folge hat, wurde beschlossen, in weiteren Experimenten stattdessen eine andere farbige ionische Substanz zu benutzen.

Beim dritten Versuch wurde der Druckbehälter zunächst mit 1,89 g ( $1,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) sauberem Tensid und mit 1,1 mL ( $6,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ) Wasser beschickt ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Tensid}} = 36$ ). Außerdem wurde eine geringe Menge kristallinen Natriumdichromats als farbige ionische Substanz zugegeben. Danach wurde der Autoklav verschlossen, thermostatisiert und schließlich mit Kohlendioxid befüllt. Bei einer Temperatur von 25 °C zeigte sich der Druckbehälterinhalt bei laufendem Magnetührstab ab ca. 100 bar bis hinauf zum höchsten eingestellten Druck von 380 bar trübe und orangefarben. Auf Anhalten des Magnetührers hin klärte er sich bei allen Drücken in diesem Bereich unter Absinken des Orangen langsam auf. Eine gewisse Zeit lang schwebten dann im transparenten farblosen Kohlendioxid noch weiße Flocken herum, bis auch sie sich niedersetzten. Durch nachfolgendes Wiederaktivieren des Magnetührers ließ sich der zuerst erwähnte trübe orangefarbene Zustand durch Aufwirbeln des Abgesenkten leicht wiederherstellen. Das Tensid war auch unter den Bedingungen dieses Versuchs schlecht löslich, und ein mizelläres w/c-System hatte sich nicht gebildet.

Im vierten Versuch wurde mit ziemlich kleinen Substanzmengen gearbeitet. Der Druckbehälter wurde zunächst mit 0,25 g ( $2,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) sauberem Tensid, 0,2 mL ( $1,11 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ) Wasser und mit einer geringen Menge kristallinen Natriumdichromats beschickt ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Tensid}} = 49$ ). Danach wurde der Autoklav verschlossen, thermostatisiert und schließlich mit Kohlendioxid befüllt. Bei einer Temperatur von ca. 32,5 °C waren bis zum höchsten eingestellten Druck von 380 bar sehr viele Flocken in der Druckbehälterkammer zu beobachten, und eine Farbigkeit stellte sich nicht ein. Das Tensid erwies sich somit erneut als schlecht löslich. Zur Ausbildung eines mizellären w/c-Systems kam es nicht.

Es wurde vermutet, daß der Krafft-Punkt [77] des verwendeten Surfactants in den bisherigen Experimenten nicht erreicht worden war. Man versteht darunter diejenige Temperatur, bei der die Löslichkeit von kationischen oder anionischen Amphiphilen infolge der Bildung von Mizellen sprunghaft zunimmt. Unterhalb des Krafft-Punkts werden keine solchen Tensidaggregate ausgebildet. In einem fünften Versuch wurde deswegen bei einer höheren Temperatur gearbeitet. Zunächst wurden 1,0 g ( $8,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) sauberes Tensid, 1,0 mL ( $5,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ) Wasser und eine geringe Menge kristallinen Natriumdichromats in den Druckbehälter eingebracht ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Tensid}} = 62$ ). Danach wurde der Autoklav verschlossen, thermostatisiert und anschließend mit Kohlendioxid befüllt. Bei einer Temperatur von ca. 58 °C war der Druckbehälterinhalt bei laufendem Magnetrührstab ab ca. 100 bar bis zum höchsten eingestellten Druck von 499,7 bar trübe und orangefarben. Auf Anhalten des Rührers hin senkte sich die Farbigkeit jeweils ab, was eine Klärung mit sich brachte. Eine gewisse Zeit lang schwebten dann im transparenten farblosen Kohlendioxid noch weiße Flocken herum, bis auch sie sich niedersetzten. Durch anschließendes Wiederaktivieren des Magnetrührers ließ sich der zuerst erwähnte trübe orangefarbene Zustand durch Aufwirbeln des Abgesenkten leicht wiederherstellen. Das Tensid war auch unter den Bedingungen dieses Versuchs schlecht löslich, und ein mizelläres w/c-System bildete sich nicht. Im Folgenden wurde noch die Temperatur erniedrigt und gleichzeitig der Druck auf einem sehr hohen Niveau gehalten. Dadurch sollte eine möglichst große Dichte des komprimierten Kohlendioxids mit größter Lösekraft erzeugt werden. Bei einer Temperatur von ca. 19 °C und einem Druck von 492 bar ergab sich jedoch kein eindeutig verändertes Gesamtbild.

Nach der Durchführung der soeben beschriebenen Versuche erschien ein Artikel von Liu und Erkey [246], der im aktuellen Zusammenhang von Bedeutung ist. Die Forscher untersuchten das Phasenverhalten von verschiedenen tensidhaltigen w/c-Systemen. Als Amphiphile dienten die fluorierten AOT-Analoga Natrium-bis(1H,1H,3H-hexafluoro-1-butyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF3), Natrium-bis(1H,1H,5H-octafluoro-1-pentyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF4) und Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-1-octyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF7). Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, daß das Tensid mit den längsten hydrophoben Fluoralkylketten (di-HCF7) sich wesentlich schlechter löste als die beiden anderen (di-HCF4 und di-HCF3). Es brachte noch die höchsten Trübungspunkt-Drücke mit sich, obwohl die Surfactantkonzentration schon sechsmal niedriger gewählt wurde. Dieses Verhalten läßt darauf schließen, daß die CO<sub>2</sub>-philen Eigenschaften der langen hydrophoben Fluoralkylketten weniger gut ausgeprägt sind. Vermutlich setzt sich dieser Trend mit einer weiteren Längenzunahme fort. Des weiteren stellten die Forscher in ihren Untersuchungen fest, daß die Wasseraufnahmekapazität von mizellären w/c-Systemen bei Verwendung des Tensids mit den längsten hydrophoben Fluoralkylketten (di-HCF7) am geringsten war. Bei allen Amphiphilen stiegen außerdem die Trübungspunkt-Drücke mit zunehmendem Wassergehalt des Mediums und mit höher werdender Temperatur an.

Das Tensid Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat, mit dem in den unter diesem Punkt beschriebenen Versuchen gearbeitet wurde, ist ebenfalls ein fluoriertes AOT-Analogon wie die Stoffe di-HCF3, di-HCF4 und di-HCF7. Seine linearen

hydrophoben Fluoralkylketten sind ganz besonders lang. Gegenüber denen des Tensids Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-1-octyl)-2-sulfosuccinat (di-HCF7) besitzen sie jeweils zwei Kohlenstoffatome zusätzlich. Es steht im Einklang mit den Untersuchungsergebnissen von Liu und Erkey [246], daß es in den durchgeführten Versuchen nicht gelang, ein transparentes mizelläres w/c-System mit dem Surfactant Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat zu erzeugen. Wenn dergleichen überhaupt möglich ist, dann gelingt dies wegen der besonders langen hydrophoben Fluoralkylketten vermutlich erst bei sehr hohen Drücken, die mit der errichteten Apparatur nicht mehr eingestellt werden können. Zudem läßt sich wahrscheinlich nicht so viel Wasser aufnehmen wie in einigen der durchgeführten Versuche eingesetzt wurde. Bereits mizelläre w/c-Systeme mit dem Surfactant di-HCF7, welches kürzere hydrophobe Fluoralkylketten als Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat besitzt, sind nämlich gegenüber solchen mit den noch kurzkettigeren Tensiden di-HCF3 und di-HCF4 durch eine deutlich herabgesetzte Wasseraufnahmekapazität charakterisiert (siehe oben). Es ist zu vermuten, daß sich dieser Trend fortsetzt. Sollte es dennoch möglich sein, in der errichteten Apparatur mit dem Surfactant Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat ein transparentes mizelläres w/c-System zu erzeugen, dann ist dies nach einer Einschätzung, die auf dem heutigen Kenntnisstand basiert, bei niedriger Temperatur, äußerst hohem Druck, kleiner Tensidkonzentration und sehr geringem Wassergehalt am wahrscheinlichsten. Es erscheint jedoch empfehlenswert, lieber mit anderen Tensiden zu arbeiten, die ein günstigeres Phasenverhalten aufweisen.

#### IV.2.6 Experimente mit Enzymen

Vereinbarungsgemäß sollten in einem Teil der mit der errichteten Apparatur durchgeführten Versuche Enzyme eine Rolle spielen. Die dahingehend vorgenommenen Experimente werden in den folgenden Unterpunkten behandelt. Sie verfolgen das Ziel, das Stattfinden einer enzymatisch katalysierten Reaktion in einer mizellären Lösung oder einer Mikroemulsion in überkritischem Kohlendioxid auf absorptionsspektrophotometrischem Wege nachzuweisen. Zunächst wird die ausgesuchte Modellreaktion vorgestellt, und es wird darauf eingegangen, nach welchen Kriterien geeignete Enzymsubstrate entwickelt wurden. Danach werden die unter Druckbedingungen durchgeführten Versuche behandelt. Während der Arbeiten mit Enzymen, die über einen langen Zeitraum hinweg fortgeführt wurden, veränderte sich der Apparaturaufbau mehrmals. Dadurch sind gewisse Unterschiede in der Experimentierweise bedingt. Um die Beschreibungen trotzdem einfach und übersichtlich zu gestalten, werden deswegen die Versuche, die von der Durchführung her gleichartig oder sehr ähnlich sind, jeweils unter einem eigenen Punkt zusammengefaßt. Auch hinsichtlich des verwendeten Tensids kam es zu einem Wechsel. Es findet deswegen aus Übersichtlichkeitsgründen zusätzlich noch eine Untergliederung statt. Zwischendrin wird ein Punkt eingeschoben, der eine Reihe von Becherglasversuchen behandelt. Sie ergaben Interessantes zur Verträglichkeit der verwendeten Lipasen mit dem Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat.

##### IV.2.6.1 Modellreaktion und Enzymsubstrate

Um die Aktivität eines Enzyms absorptionsspektrophotometrisch nachweisen und quantitativ erfassen zu können, bedarf man einer entsprechenden biokatalysierten chemischen Umsetzung, in deren Verlauf es wegen des Verschwindens des oder der Edukte und des Entstehens des oder der Produkte zu deutlichen Veränderungen des Absorptionsverhaltens der Reaktionsmischung kommt. Ein chromogenes Substrat für Esterasen ist zum Beispiel die Verbindung p-Nitrophenylacetat [574]. Lipasen, die wegen ihrer Grenzflächenaktivierung (siehe

Punkt II.5.3.2) und der Lage ihres pH-Optimums für den Einsatz in wasserhaltigen Systemen in komprimiertem Kohlendioxid besonders geeignet sind, gehören zu dieser Gruppe von Enzymen. Die Estersubstanz p-Nitrophenylacetat schien somit ein gutes Vorbild für ein noch zu findendes chromogenes Enzymsubstrat zu sein, welches den Nachweis und die quantitative Untersuchung einer biokatalysierten chemischen Umsetzung in einem mizellären w/c-System möglich machen würde. Durch die bereits mehrfach erwähnte Arbeit von Holmes [256] und Mitarbeitern wurde dies im Nachhinein bestätigt. Den Forschern gelang es, mit dem Substrat p-Nitrophenylbutyrat eine enzymatische chemische Umsetzung in einer durch das Tensid di-HCF<sub>4</sub> stabilisierten mizellären Lösung in komprimiertem Kohlendioxid absorptionsspektrophotometrisch zu beobachten (siehe Punkt II.5.3.3). Als Modellreaktion wurde also eine lipasekatalysierte Nitrophenylesterhydrolyse ausgewählt. Aber auch die Umkehrung eines solchen Prozesses wurde in Betracht gezogen.

Wird p-Nitrophenylacetat in wässriger Lösung durch die Einwirkung einer Lipase gespalten, so entsteht daraus einerseits Essigsäure und andererseits p-Nitrophenolat. Ob die letztere Substanz im wesentlichen in dieser Form bestehen bleibt oder ob sie in einem Folgeschritt teilweise oder fast gänzlich zu p-Nitrophenol protoniert wird, hängt vom vorherrschenden pH-Wert des Reaktionsmediums ab. Auf selbige Weise wird auch die Extinktionscharakteristik der wässrigen Lösung beeinflusst. Weil der intramolekulare Charge-Transfer-Effekt beim p-Nitrophenolat im Vergleich zu p-Nitrophenol ausgeprägter ist [526], liegt für die Absorption des Anions eine Rotverschiebung vor. Zur Veranschaulichung des spektroskopischen Verhaltens der an der hier interessierenden Reaktion beteiligten Moleküle zeigt Abbildung IV.36 einige Extinktionskurven. Die zugehörigen Daten wurden mittels eines UV/VIS-Spektrophotometers der Firma Varian Deutschland GmbH (Darmstadt) vom Typ Cary 3E aufgenommen. Zum einen ist die Extinktionskurve für p-Nitrophenylacetat (pNPhAc in Abb. IV.36) im Solvens 1,4-Dioxan dargestellt. Es liegt hier ausschließlich eine Absorption im ultravioletten Bereich mit einem Maximum bei 269 nm vor. Die untersuchte Lösung war farblos. Zum anderen werden drei Extinktionskurven für p-Nitrophenol in verschiedenen wässrigen Pufferlösungen gezeigt. Im Alkalischen bei einem pH-Wert von 9 (pNPhOH pH9 in Abb. IV.36) liegt der Stoff praktisch nur in dissoziierter Form vor. Das p-Nitrophenolat weist eine Absorption auf, die weit in den sichtbaren Wellenlängenbereich hineinragt und deren Maximum in dem gemessenen Spektrum bei 399 nm liegt. Die betreffende untersuchte Pufferlösung war gelb gefärbt. Im Säuren bei einem pH-Wert von 3 (pNPhOH pH3 in Abb. IV.36) existiert p-Nitrophenol dagegen praktisch nur in der undissoziierten Form. Absorptionen treten hier im wesentlichen nur im ultravioletten Wellenlängenbereich auf. Bei 317 nm liegt das Maximum einer Bande vor. Die betreffende untersuchte Pufferlösung war farblos. Eine unter solch sauren Bedingungen erfolgende Esterspaltung an p-Nitrophenylacetat könnte folglich mit dem Auge nicht bemerkt werden. Nur mit Hilfe eines geeigneten Spektrophotometers ist eine Beobachtung möglich. Bei einem pH-Wert von 6 (pNPhOH pH6 in Abb. IV.36) in der Nähe der Neutralität liegt p-Nitrophenol jeweils in größerem Ausmaß undissoziiert und dissoziiert vor. Im betreffenden Spektrum lassen dies das Maximum bei 317 nm und die Schulter mit einem Wendepunkt bei 392 nm erkennen. Diese beiden Charakteristika werden durch die Absorptionen von p-Nitrophenol bzw. p-Nitrophenolat verursacht. Bei der dem Spektrum zugrundeliegenden Pufferlösung war eine schwache Gelbfärbung zu erkennen.

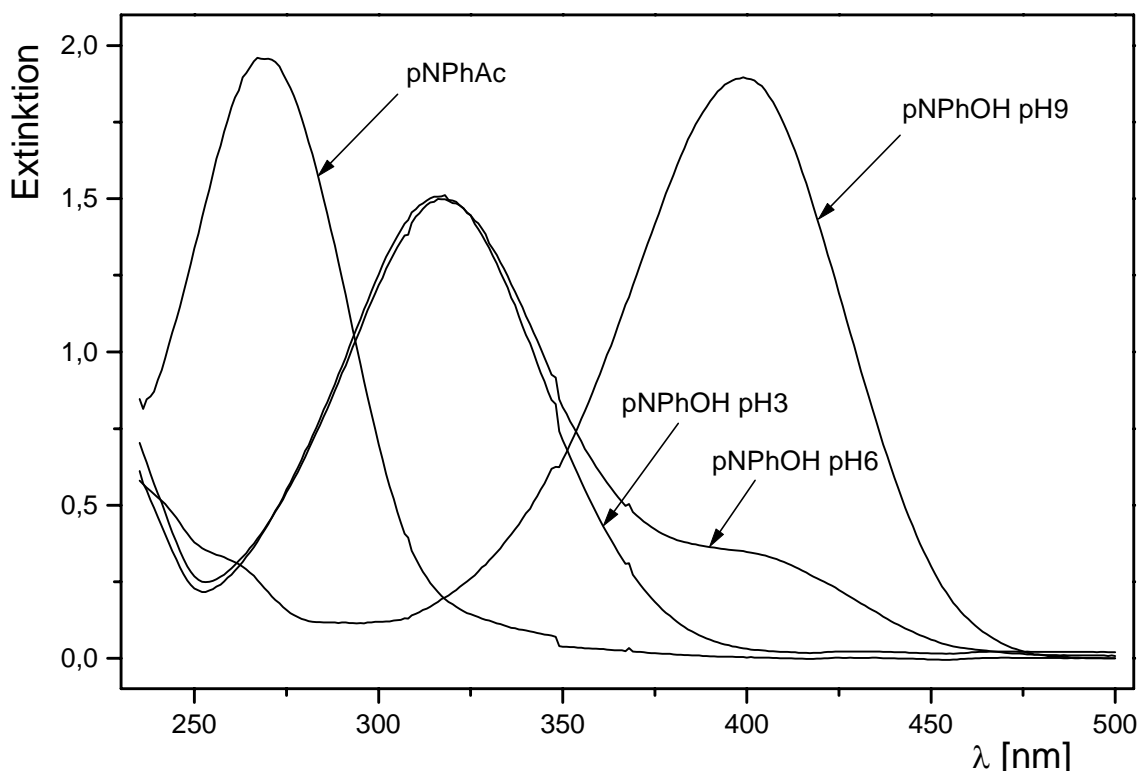


Abbildung IV.36: Absorptionskurven für p-Nitrophenylacetat in Dioxan (pNPhAc) sowie für p-Nitrophenol in Pufferlösungen mit den pH-Werten 3 (pNPhOH pH3), 6 (pNPhOH pH6) und 9 (pNPhOH pH9).

Nimmt man an, daß nach einer enzymatischen Spaltung der Esterverbindung p-Nitrophenylacetat in einem mizellären w/c-System in komprimiertem Kohlendioxid das entstandene p-Nitrophenolat durch die dispergierte Wasserphase aufgenommen wird, so kann wegen der darin trotz einer Pufferung (siehe Punkt II.5.3.4.3.2) herrschenden sauren pH-Bedingungen davon ausgegangen werden, daß dieses überwiegend zu p-Nitrophenol protoniert wird. Dies ist als eher nachteilig zu bewerten. Weil die Absorption von p-Nitrophenol im Vergleich zu der von p-Nitrophenolat deutlich zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist, liegt sie einerseits in einem Bereich, in dem wegen des Detektierens von nur sehr geringen Lichtintensitäten (siehe Punkt III.3.6.2.4) bei der errichteten Apparatur häufig schon Meßstörungen (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) auftreten, und andererseits nahe bei der Bande des Esters, was zusätzlich Unterscheidungsschwierigkeiten zur Folge haben kann. Es wäre besser, wenn p-Nitrophenol unter den angenommenen Bedingungen dissoziiert vorläge. Die zugehörige Absorption wäre dann weit entfernt von der des Esters, und sie träte in einem Wellenlängenbereich auf, in dem gewöhnlicherweise keine Meßstörungen vorkommen. Es wurde deswegen nach einer ähnlichen, aber besser geeigneten farbigen Abgangsgruppe gesucht, die auch unter relativ stark sauren Bedingungen überwiegend als Phenolat vorliegt oder die auch in der protonierten Form bei einer möglichst hohen Wellenlänge ihr Absorptionsmaximum hat. In Tabelle IV.32 sind die  $pK_a$ -Werte der Nitrophenolverbindungen, mit denen experimentiert wurde, sowie ihre Absorptionsmerkmale in der Phenol- und in der Phenolat-Form zusammengefaßt.

Wenn die Abgangsgruppe auch unter relativ stark sauren Bedingungen in der dispergierten Wasserphase eines mizellären w/c-Systems fast vollständig als Anion vorliegen soll, so muß der korrespondierenden Säure eine sehr große Dissoziationskonstante zukommen. Bei Pikrinsäure ist dies zum Beispiel der Fall. Das Extinktionsmaximum des Pikrats (siehe Tab. IV.32) liegt zwar im ultravioletten Wellenlängenbereich, Ausläufer der Absorption reichen aber bis in das Gebiet des sichtbaren Lichts hinein, so daß eine Gelbfärbung dadurch hervorgerufen wird. Wegen ihres besonders niedrigen  $pK_a$ -Wertes (siehe Tab. IV.32) ist Pikrinsäure

auch bei einem pH-Wert von 2,56, wie er sich für eine ungepufferte Wasserphase errechnet, die bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 500 bar im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid steht (siehe Punkt II.5.3.4.3.1), noch zu mehr als 99 % dissoziiert. Es wurde deswegen Pikrylacetat synthetisiert (siehe Punkt IV.1.6.5). Einige Vorversuche damit führten jedoch recht bald zu der Erkenntnis, daß dieses kein für den gewünschten Zweck geeignetes Enzymsubstrat ist. Zum einen ist die Verbindung nämlich hochgradig hydrolyseempfindlich. Dies kann auf den starken Elektronenzug der drei Nitrogruppen im aromatischen Ring zurückgeführt werden. Er wirkt auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom ein und führt dazu, daß dieses besonders leicht von Nukleophilen wie zum Beispiel Wasser angegriffen wird. Die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit von Pikrylacetat ließ es bei Becherglasversuchen nicht zu, mit dem Auge eindeutig darüber zu entscheiden, ob die Spaltung der Esterverbindung durch ein anwesendes Enzym beschleunigt wird. Bei jedem Kontakt mit Wasser läuft eine so schnelle Hydrolysereaktion ab, daß über die Wirkung eines Biokatalysators, der zugegen ist, höchstens spekuliert werden kann. Zum anderen erwies sich Pikrylacetat als schlecht löslich in herkömmlichen unpolaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel n-Hexan. Von komprimiertem Kohlendioxid kann deswegen angenommen werden, daß es diese Substanz nur in sehr geringem Maße aufnimmt. Gewünscht wurde jedoch, daß das Substrat für ein Enzym in einem mizellären w/c-System durch die kontinuierliche Phase gelöst wird.

Im Folgenden wurde daher mit Nitrophenylestern der Palmitinsäure und nicht mehr der Essigsäure weiterexperimentiert. Von diesen Stoffen wurde angenommen, daß sie sich in Wasser gar nicht lösen, in komprimiertem Kohlendioxid aber dagegen schon. Verifiziert wurde diese Vermutung zuerst anhand der Substanz p-Nitrophenylpalmitat, deren Herstellung (siehe Punkt IV.1.6.1) besonders leicht fiel. Von einer Synthese des Stoffes Pikrylpalmitat wurde wegen einer angenommenen hohen Hydrolyseempfindlichkeit trotz des positiven induktiven Effektes der Alkylkette auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom mit der Wirkung der Erschwernis des Angriffs von Nukleophilen abgesehen.

Stattdessen wurde 2,4-Dinitronaphthylpalmitat hergestellt (siehe Punkt IV.1.6.4). Die Phenolat-Abgangsgruppe dieser Verbindung weist zwei Absorptionsmaxima auf, von denen eines sich günstigerweise im sichtbaren Wellenlängenbereich und das andere in dessen unmittelbarer Nähe im Ultravioletten befindet (siehe Tab. IV.32). 2,4-Dinitro-1-naphthol, die korrespondierende Säure, ist durch einen ziemlich niedrigen  $pK_a$ -Wert charakterisiert (siehe Tab. IV.32). Es ist deswegen auch unter relativ sauren Bedingungen noch recht stark dissoziiert. Bei den pH-Werten von 4,20, 4,55 und 5,60 liegt es zu 80 %, 90 % bzw. 99 % in der Phenolat-Form vor. Durch einen Becherglasversuch wurde getestet, ob 2,4-Dinitronaphthylpalmitat durch eine Lipase aus *Aspergillus niger* gespalten werden kann. Folgendermaßen wurde vorgegangen: Zunächst wurde eine geringe Menge der Esterverbindung in wenigen Millilitern Acetonitril gelöst. Danach wurde die Flüssigkeit gleichmäßig auf zwei Bechergläser aufgeteilt. Letztere wurden nun auf Magnetrührer gestellt, die zum Zwecke eines erleichterten Farbvergleichs mit weißen Papieren belegt waren. In zwei weitere Bechergläser wurden nun jeweils 20 mL einer pH5-Pufferlösung gegeben, und in einem Fall erfolgte noch das Zufügen und Lösen einer geringen Enzymmenge. Unter Rühren mit Magnetrührfischen wurden diese Flüssigkeiten dann simultan in die Bechergläser mit den Lösungen von 2,4-Dinitronaphthylpalmitat in Acetonitril gegossen. Im Folgenden wurde beobachtet, daß die Lipase aus *Aspergillus niger* gegenüber der Esterverbindung zwar eine Aktivität aufweist, daß diese aber ziemlich gering ist. Bei der enzymhaltigen Lösung war erst nach ungefähr drei Stunden eine ganz schwache Gelbfärbung zu erkennen, und eine intensive Farbigkeit lag erst nach Ablauf von etwa zwei Tagen vor. Die als Referenz dienende Mischung des anderen Becherglases, die keine Lipase enthielt, blieb dagegen bis zum Abbruch des Versuches farblos. Es wurde vermutet, daß die relativ geringe Aktivität des Enzyms gegenüber der als Substrat verwendeten Esterverbindung auf eine sterische Hinderung durch den 2,4-Dinitronaphthyl-Rest zurückzu-

führen ist. Eine weitere Optimierung des umzusetzenden Stoffes an die gegebenen Erfordernisse erschien somit notwendig zu sein.

Als nächstes Enzymsubstrat wurde die Esterverbindung 2,4-Dinitrophenylpalmitat hergestellt (siehe Punkt IV.1.6.3). Die Phenolat-Abgangsgruppe dieses Stoffes weist ein Extinktionsmaximum und eine bei höherer Wellenlänge liegende Schulter im ultravioletten Bereich auf (siehe Tab. IV.32). Die Ausläufer dieser Absorptionen reichen bis in das Gebiet des sichtbaren Lichts hinein, so daß eine Gelbfärbung bewirkt wird. 2,4-Dinitrophenol, die korrespondierende Säure zu der anionischen Abgangsgruppe, weist einen  $pK_a$ -Wert auf, der ein wenig größer ist als der von 2,4-Dinitro-1-naphthol (siehe Tab. IV.32). Im Vergleich damit ist es deswegen unter sauren Bedingungen etwas weniger stark dissoziiert. Bei den pH-Werten 4,20, 4,55 und 5,60 liegt es zu 56 %, 74 % bzw. 97 % in der Phenolat-Form vor. Dissoziationen von 80 %, 90 % und 99 % bestehen bei pH-Bedingungen von 4,69, 5,04 bzw. 6,09. Dem Nachteil des etwas höheren  $pK_a$ -Wertes von 2,4-Dinitrophenol im Vergleich zu 2,4-Dinitro-1-naphthol steht der Vorteil der geringeren sterischen Aufwendigkeit gegenüber. In einer Reihe von Becherglasversuchen (siehe Punkt IV.2.6.3) wurde festgestellt, daß 2,4-Dinitrophenylpalmitat ein Enzymsubstrat für eine Vielzahl von Lipasen ist und daß es von diesen zu meist relativ schnell gespalten wird. Bei Verwendung einer Lipase aus *Aspergillus niger* wurde damit eine viel höhere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet als mit der vorangehend behandelten Esterverbindung 2,4-Dinitronaphthylpalmitat. Vor dem Hintergrund dieser Fakten wurde 2,4-Dinitrophenylpalmitat als besonders geeignet für den vorgesehenen Gebrauch angesehen.

Als weiteres Enzymsubstrat wurde o-Nitrophenylpalmitat hergestellt (siehe Punkt IV.1.6.2). Die korrespondierende Säure zu der Phenolat-Abgangsgruppe dieses Stoffes ist o-Nitrophenol. Dieses weist einen recht hohen  $pK_a$ -Wert auf (siehe Tab. IV.32). Unter sauren Bedingungen ist o-Nitrophenol deswegen überwiegend undissoziiert. Bei den pH-Werten 4,20, 4,55 und 5,60, die aus Gründen der Vergleichbarkeit erneut aufgegriffen werden, liegt es nur zu 0,1 %, 0,2 % bzw. 2,6 % in der Phenolat-Form vor. Dissoziationen von 80 %, 90 % und 99 % bestehen bei pH-Bedingungen von 7,77, 8,12 bzw. 9,17, die sich im alkalischen Bereich befinden. Solch hohe pH-Werte lassen sich auch bei Verwendung von Pufferlösungen in einer wäßrigen Phase, die im Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid steht, nicht einstellen (siehe Punkt II.5.3.4.3). Es kann somit davon ausgegangen werden, daß letztendlich auf eine enzymatische Spaltung der Esterverbindung o-Nitrophenylpalmitat in einem mizellären w/c-System hin in der dispergierten wäßrigen Phase immer hauptsächlich o-Nitrophenol in der undissoziierten Form entsteht. Speziell in diesem Fall ist das weniger stark nachteilig. Zwar würde das betreffende Phenolat-Anion ein Extinktionsmaximum im Bereich des sichtbaren Lichts aufweisen, aber auch das Phenol ist durch eine stärkste Absorption bei einer relativ hohen Wellenlänge charakterisiert (siehe Tab. IV.32). Keine der Substanzen, die in Tabelle IV.32 berücksichtigt sind, weist in der undissoziierten Form ein Extinktionsmaximum auf, das noch mehr in der Nähe des Gebiets des sichtbaren Lichts liegt. Weil die Bande in einem Wellenlängenbereich liegt, in dem bei der errichteten Apparatur für gewöhnlich keine Meßstörungen (siehe Punkt III.3.8.1.2.3) auftreten und weil es als erlaubt erschien, den Abstand zur Absorption des Esters als groß genug anzunehmen, um eine Unterscheidung zu gewährleisten (vergleiche die Spektren unter den Punkten IV.2.1.4 und IV.2.1.5), wurde auch o-Nitrophenylpalmitat als besonders zweckmäßig für die vorgesehene Verwendung angesehen. Becherglasversuche (pH 8), die ähnlich wie der oben beschriebene vorgenommen wurden, bestätigten übrigens, daß viele Lipasen in der Lage sind, diese Esterverbindung mit relativ hoher Reaktionsgeschwindigkeit zu spalten.

Für den Fall, daß nach einer enzymatisch katalysierten Hydrolyse eines Palmitinsäurenitrophenylesters in einem mizellären w/c-System die Nitrophenolat-Abgangsgruppe nach einer Protonierung hauptsächlich in die kontinuierliche Kohlendioxid-Phase übergeht, ist es wegen der besonders günstigen Absorptionseigenschaften von o-Nitrophenol am besten, wenn



aus der Gruppe der entsprechenden hergestellten Verbindungen o-Nitrophenylpalmitat als Enzymsubstrat verwendet wird. Ein Vergleich der Lage des Extinktionsmaximums von undissoziiertem o-Nitrophenol in Wasser (siehe Tab. IV.32) mit der in überkritischem Kohlendioxid (siehe Punkt IV.2.1.4) läßt erkennen, daß eine nur geringfügige solvatochrome Verschiebung vorliegt. Es wird angenommen, daß sich dieses Verhalten auch auf die anderen Nitrophenolverbindungen in Tabelle IV.32 übertragen läßt. Somit wird die getroffene Favorisierung des Enzymsubstrats o-Nitrophenylpalmitat für den oben formulierten Fall weitergehend begründet.

Wegen ihrer günstigsten Eigenschaften wurden in den Experimenten mit Biokatalysatoren, die in den folgenden Punkten beschrieben werden, vornehmlich o-Nitrophenylpalmitat und 2,4-Dinitrophenylpalmitat als zu spaltende Esterverbindungen verwendet. Weil die hergestellten mizellären w/c-Systeme allesamt relativ wasserarme Medien waren, erschien es auch als sinnvoll, das Funktionieren von Veresterungsreaktionen zu testen. Es dürfte vermutet werden, daß diese Umkehrreaktionen aus Gleichgewichtsgründen bevorzugt sein könnten.

Nitrophenol- verbindung	pK <sub>a</sub>		Phenol-Form			Phenolat-Form		
	Wert	Referenz	Absorptions- merkmale	Solvens	Referenz	Absorptions- merkmale	Solvens	Referenz
o-Nitro- phenol	7,17	[61]	Maximum bei 351 nm	Wasser mit 1,0 mol/kg HCl	[562]	Maximum bei 415 nm	Wasser mit 0,1 mol/kg NaOH	[562]
p-Nitro- phenol	7,15	[61]	Maximum bei 317 nm	Wasser mit 0,1 mol/kg HCl	[562]	Maximum bei 401 nm	Wasser mit 0,1 mol/kg NaOH	[562]
2,4-Dinitro- phenol	4,09	[576]	Maximum bei 260 nm; Schulter bei 295 nm	ange- säueretes Wasser	[575]	Maximum bei 360 nm; Schulter bei 395 nm	alkalisch gemach- tes Was- ser	[575]
2,4-Dinitro- 1-naphthol	3,6	[577]	Maximum unterhalb von 294 nm	–	[562]	Maxima bei 394 nm und 439 nm	Wasser mit HCl / NaCl- Puffer	[578]
Pikrinsäure	0,38	[61]	Maximum bei 339 nm	Wasser mit 10,0 mol/kg HCl	[562]	Maximum bei 357 nm	Wasser mit 0,01 mol/kg NaOH	[562]

Tabelle IV.32: pK<sub>a</sub>-Werte der Nitrophenolverbindungen ( $\Theta = 25^\circ\text{C}$ ), die hinsichtlich des spektroskopischen Nachweises von Enzymreaktionen im Interesse stehen, und ihre Absorptionsmerkmale in den jeweiligen Phenol- und Phenolat-Formen.

#### IV.2.6.2 Versuche mit der Kugelhahnapparatur

Erste Enzymversuche wurden in einer Entwicklungsphase (Apparaturaufbau 3; siehe Punkt III.1) der errichteten Hochdruckanlage durchgeführt, als nur mittels der Kugelhahnapparatur

die Möglichkeit bestand, Injektionen durchzuführen (siehe Punkt III.3.1.6.2). Es mußten zunächst fundamentalste Erfahrungswerte beim Experimentieren gesammelt werden.

Beim ersten Versuch wurde folgendermaßen vorgegangen: Zu Beginn wurden in dem geöffneten Druckbehälter 1,07 g Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat ( $M = 641 \text{ g/mol}$ ; Wassergehalt: 0,23 Gew.-%), 12 mg *Schweinepankreas*-Lipase in fester Form und 0,6 mL eines  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Puffers vorgelegt. Unter Normalbedingungen war letzterer auf einen pH-Wert von 8 eingestellt ( $v = 6,34$ ; siehe Gl. II.36). Seine Konzentration war mit 1 mol/L hoch gewählt, um unter Druckbedingungen in der dispergierten Wasserphase einen möglichst in der Nähe der Neutralität liegenden pH-Wert zu gewährleisten. Des weiteren wurde ein an der Kugelhahnapparatur angebrachtes Probenrohr (Nr.: 3; Volumen: 1,62 mL – 1,80 mL; siehe Punkt III.3.1.6.2) mit einer Lösung von p-Nitrophenylpalmitat in Acetonitril befüllt. Ihre Konzentration betrug  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ . Anschließend wurde der Autoklav verschlossen, und es erfolgte dann zunächst eine Thermostatisierung und hierauf eine Beschickung mit Kohlendioxid. Es wurden Druck- und Temperaturbedingungen ( $\Theta = 41^\circ\text{C}$ ,  $p = 218 \text{ bar}$ ) eingestellt, unter denen eine transparente mizelläre Lösung ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 1,23 Gew.-%;  $W_0 = 20,1$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 13,6$ ) vorlag. Auf dem Boden des Autoklaven wurde mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.6) gerührt. Im Folgenden wurde eine Kinetikmessung (siehe Punkt III.3.8.1.2) mit einem Meßinkrement von 2 s gestartet, und es erfolgte eine Injektion durch Überdruckausgleich. Mit Berücksichtigung des Zusatzvolumens, das wegen der Hohlräume in den Kugelhähnen zum Rauminhalt des Probenrohres hinzuzurechnen ist, gelangten dadurch bis zu ca. 2,5 mL der Lösung von p-Nitrophenylpalmitat in Acetonitril in den Autoklaven (siehe Punkt III.3.1.6.2). Danach lagen Druck- und Temperaturbedingungen von ca. 245 bar und ca.  $45^\circ\text{C}$  vor. Infolge der Injektion kam es zunächst zu einer starken Trübung des Druckbehälterinhalts, so daß nur mehr ein erheblich verminderter Lichtdurchlaß gegeben war. Mit der Zeit klärte sich das System jedoch allmählich auf, und gegen Ende des Meßverlaufs lag offensichtlich wieder eine transparente mizelläre Lösung vor ( $W_0 = 20,1$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 12,8$ ). Der pH-Wert in der dispergierten wäßrigen Phase errechnet sich nach der unter Punkt II.5.3.4.3.2 dargestellten Theorie zu 5,5, wenn von einer unveränderten Pufferkonzentration von 1 mol/L ausgegangen wird. Eine genauere Betrachtung berücksichtigt, daß ein gewisser Anteil Wasser durch die kontinuierliche Kohlendioxidphase gelöst wird. Daraus resultiert eine Erhöhung der Pufferkonzentration innerhalb der Tensidaggregate auf 1,57 mol/L. Der pH-Wert errechnet sich dann gemäß der Theorie unter Punkt II.5.3.4.3.2 zu 5,7. Im aufgenommenen dreidimensionalen Meßverlauf wiesen die verschiedenen Einzelspektren, die auswertbar waren, nur Absorptionen auf, die sich p-Nitrophenylpalmitat zuordnen ließen. Darauf, daß p-Nitrophenol oder p-Nitrophenolat entstanden war, deutete nichts hin. Zu einer enzymkatalysierten Esterhydrolyse war es also nicht gekommen. Als eine der möglichen Ursachen hierfür kann die hohe Pufferkonzentration in der dispergierten Wasserphase angesehen werden. Vermutlich kommt es durch die damit einhergehende große Ionenstärke zu einer Inaktivierung des Enzyms (siehe auch Punkt II.5.3.4.5). Die hohe Pufferkonzentration ist offenbar auch eine Ursache für den vorübergehenden Trübungseffekt, der auf die Injektion hin beobachtet wurde. In einem Vergleichsexperiment, das mit reinem Wasser anstatt der  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung, aber sonst unter fast gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, trat er nicht auf.

Das zweite Enzymexperiment verlief in der folgenden Art und Weise: Zu Beginn wurden in dem geöffneten Druckbehälter 1,04 g Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat ( $M = 641 \text{ g/mol}$ ; Wassergehalt: 0,23 Gew.-%) und 0,7 mL eines  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Puffers der Konzentration 0,3 mol/L vorgelegt, der unter Normalbedingungen auf einen pH-Wert von 9 eingestellt war ( $v = 65,9$ ; siehe Gl. II.36) und pro Milliliter 1,6 mg Lipase aus

*Aspergillus niger* enthielt. Außerdem wurde ein an der Kugelhahnapparatur angebrachtes Probenrohr (Nr.: 3; Volumen: 1,62 mL – 1,80 mL; siehe Punkt III.3.1.6.2) mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylpalmitat in Acetonitril befüllt, deren Konzentration  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  betrug. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen, und es erfolgte dann zunächst eine Thermostatisierung und hierauf eine Beschickung mit Kohlendioxid. Es wurden Druck- und Temperaturbedingungen ( $\Theta = 43^\circ\text{C}$ ,  $p = 252 \text{ bar}$ ) eingestellt, unter denen eine weitgehend transparente Mikroemulsion ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 1,17 Gew.-%;  $W_0 = 24,1$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 16,8$ ) vorlag. Auf dem Boden des Autoklaven wurde mittels eines BOLA-Power-Magnetührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.6) gerührt. Im Folgenden wurde eine Kinetikmessung gestartet, und es erfolgte eine Injektion durch Überdruckausgleich. Mit Berücksichtigung des Zusatzvolumens, das wegen der Hohlräume in den Kugelhähnen zum Rauminhalt des Probenrohres hinzuzurechnen ist, gelangten dadurch bis zu ca. 2,5 mL der Lösung von 2,4-Dinitrophenylpalmitat in Acetonitril in den Autoklaven (siehe Punkt III.3.1.6.2). Danach lagen Druck- und Temperaturbedingungen von ca. 270 bar und ca.  $43,2^\circ\text{C}$  vor. Auf die Injektion hin kam es zunächst zu einer starken Trübung des Druckbehälterinhalts, die sich jedoch rasch aufklärte. Dieses Verhalten ist offenbar durch die im Vergleich zum Vorgängerversuch geringere Pufferkonzentration bedingt. Relativ bald nach der Injektion lag wieder eine transparente Mikroemulsion vor ( $W_0 = 24,1$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 16,6$ ). Der pH-Wert in der dispergierten wäßrigen Phase errechnet sich nach der unter Punkt II.5.3.4.3.2 dargestellten Theorie zu 5,0, wenn von einer unveränderten Pufferkonzentration von 0,3 mol/L ausgegangen wird. Berücksichtigt man in einer genaueren Betrachtung, daß ein gewisser Anteil Wasser durch die kontinuierliche Kohlendioxidphase gelöst wird, dann resultiert daraus eine Erhöhung der Pufferkonzentration innerhalb der Tensidaggregate auf 0,43 mol/L, und es errechnet sich eine pH-Bedingung von 5,2. Im aufgenommenen dreidimensionalen Meßverlauf wiesen die verschiedenen auswertbaren Einzelspektren nur Absorptionen auf, die sich 2,4-Dinitrophenylpalmitat zuordnen ließen. Auf das Entstehen von 2,4-Dinitrophenol oder 2,4-Dinitrophenolat deutete nichts hin. Wieder war es also nicht zu einer enzymkatalysierten Esterhydrolyse gekommen. Als Ursache hierfür wurden der in der dispergierten Wasserphase vorherrschende pH-Wert und die gemäßigt hohe Pufferkonzentration ausgeschlossen. Es wurde dafür vermutet, daß eventuell eine inhibitorische Wirkung des Tensids Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat auf das Enzym vorliegen könnte. Tatsächlich wurde dieser Sachverhalt für die benützte Lipase aus *Aspergillus niger* durch einen Becherglasversuch (siehe Punkt IV.2.6.3) bestätigt.

#### IV.2.6.3 Becherglasversuche

Es bestand die Vermutung, daß das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat möglicherweise inhibierend auf Lipasen einwirkt. Um diesbezüglich Klarheit zu erhalten, wurden zwei Becherglas-Versuchsreihen mit 19 verschiedenen Enzymen dieses Typs durchgeführt. Zuerst wurde eine Serie von Aktivitätstests vorgenommen. Sie hatten zum Ziel, Gewißheit darüber zu bekommen, ob die jeweiligen Lipasen ein relevantes Enzymsubstrat in der Abwesenheit von Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat tatsächlich wie angenommen verarbeiten. In der zweiten Versuchsreihe wurden dann Tensidverträglichkeitstests durchgeführt. Dadurch sollte festgestellt werden, ob die Aktivität der verschiedenen Lipasen nachteilig beeinflusst wird, wenn das Surfactant in der Reaktionsmischung zugegen ist. Im anschließenden Text sei zunächst näher darauf eingegangen, auf welche Art und Weise die beiden Typen der Becherglasversuche durchgeführt wurden.

Ein einzelner Aktivitätstest verlief folgendermaßen: Zu Beginn wurden zwei kleine Bechergläser mit Magnetührstäbchen versehen und auf Magnetührer gestellt, die zum

Zwecke eines erleichterten Farbvergleichs der später erzeugten Versuchsmischungen mit weißen Papieren belegt waren. In beiden Behältnissen wurden dann je 5 mL einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylpalmitat in Acetonitril mit der Konzentration  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  vorgelegt. Anschließend wurden zwei weitere Bechergläser mit je 20 mL einer gebrauchsfertigen Pufferlösung der Firma Merck mit einem bestimmten eingestellten pH-Wert, der fast ausschließlich im Sauren lag, befüllt. Nur zum Inhalt eines dieser Behältnisse wurde eine Mikrospatelspitze voll Enzym zugemischt. Im Folgenden wurden die wäßrigen Lösungen simultan in die Bechergläser auf den Magnetrührern, die kurz zuvor auf mittlere Drehgeschwindigkeit eingestellt worden waren, gegossen. Dadurch entstanden Mischungen, die zunächst beide schwach gelb waren. Die Färbung wurde jeweils durch die Esterverbindung und durch Spuren von gleichzeitig anwesendem 2,4-Dinitrophenolat verursacht. Außerdem waren die hergestellten Mischungen trüb, weil 2,4-Dinitrophenylpalmitat wenigstens zum Teil aufgrund der abgewandelten Löseeigenschaft des Solvens in feinsten Teilchen auskristallisierte. Somit waren die Versuche zwar auf visuelle Weise qualitativ aufschlußreich, eine spektroskopische Untersuchung mit quantitativer Auswertung wäre aber nicht möglich gewesen. In der Zeit nach dem Zusammengeben der Lösungen konnte nun beobachtet werden, wie sich die Färbung der enzymhaltigen Mischung im Vergleich zur Referenzmischung veränderte. Letztere blieb jeweils bis zum Abbruch des Versuchs fast genauso schwach gelb wie sie dies unmittelbar nach ihrer Herstellung war. Bei der enzymhaltigen Mischung kam es dagegen stets zu einer Farbinintensivierung. Bei Beendigung des Experiments war sie jeweils stark gelb gefärbt. Dies läßt sich auf die Bildung von 2,4-Dinitrophenolat durch eine stattfindende enzymkatalysierte Esterhydrolyse zurückführen (siehe Punkt IV.2.6.1). Aufgrund des vergleichsweise niedrigen  $pK_a$ -Wertes (siehe Tab. IV.32) der korrespondierenden Säure liegt es auch unter relativ sauren Bedingungen noch zu großen bis größten Anteilen unprotoniert vor. 2,4-Dinitrophenol ist bei pH-Werten von 4, 5, 6 und 7 zu 44,8 %, 89,1 %, 98,8 % bzw. 99,9 % dissoziiert.

Auf folgende Art und Weise verlief ein einzelner Tensidverträglichkeitstest: Anfangs wurden zwei kleine Bechergläser mit Magnetrührstäbchen versehen und auf Magnetrührer gestellt, die zum Zwecke eines erleichterten Farbvergleichs der später erzeugten Versuchsmischungen mit weißen Papieren belegt waren. In beiden Behältnissen wurden dann je 5 mL einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylpalmitat in Acetonitril mit einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  und 10 mL einer gebrauchsfertigen Pufferlösung der Firma Merck vorgelegt. Nur zu einem der Gefäße wurden zusätzlich noch 0,5 g Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gegeben. In einem dritten Becherglas wurden dann 20 mL derselben gebrauchsfertigen Pufferlösung vorgelegt, und es wurde dazu eine Mikrospatelspitze voll Enzym zugemischt. Danach wurde die Flüssigkeit gleichmäßig auf zwei weitere Bechergläser aufgeteilt. Anschließend wurden diese beiden Lösungen mit gleicher Enzymkonzentration simultan in die Bechergläser auf den Magnetrührern, die kurz zuvor auf mittlere Drehgeschwindigkeit eingestellt worden waren, gegossen. Dadurch entstanden trübe Mischungen, die in allen Fällen zunächst beide schwach gelb waren. Dies läßt sich auf die gleiche Weise erklären, wie es oben schon bei den Ausführungen zum Aktivitätstest dargestellt wurde. In der Zeit nach dem Zusammengeben der Flüssigkeiten konnte nun beobachtet werden, ob sich die Färbung der tensidhaltigen Mischung genauso veränderte wie die der Referenzmischung, in der die Enzymreaktion ungehindert ablief. Das Ausbleiben einer deutlichen Farbinintensivierung oder eine starke zeitliche Verzögerung davon wird als Nachweis dafür angesehen, daß ein inhibitorischer Effekt von Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat auf das betreffende Enzym vorliegt.

Es seien nun die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen präsentiert. Tabelle IV.33 gibt die qualitativen Resultate der Aktivitäts- und Tensidverträglichkeitstests wieder, die mit 19 verschiedenen Lipasen und Pufferlösungen mit teilweise variierenden pH-Werten fast ausschließlich im sauren Bereich durchgeführt wurden.

Lipase aus	pH-Wert der Pufferlösung	Aktivitätstest	Tensidverträglichkeitstest
<i>Schweinepankreas</i>	7	+	0
	6	+	–
	5	+	0
<i>Aspergillus niger</i>	5	+	–
	4	+	–
	3	+	0
<i>Rhizopus arrhizus</i>	5	+	0
	4	+	–
<i>Candida rugosa</i>	4	+	+
<i>Rhizopus niveus</i>	4	+	–
<i>Candida cylindracea</i>	4	+	+
<i>Candida antarctica</i>	4	+	–
<i>Mucor miehei</i>	4	+	–
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	4	++	–
<i>Pseudomonas cepacia</i>	4	++	–
<i>Aspergillus oryzae</i>	4	+	–
<i>Mucor javanicus</i>	4	+	–
<i>Penicillium roqueforti</i>	4	(+)	–
<i>Candida lipolytica</i>	4	(+)	–
<i>Rhizomucor miehei</i>	4	+	–
<i>Weizenkeimen</i>	4	(+)	–
<i>Chromobacterium viscosum</i>	4	++	–
<i>Pseudomonas sp.</i> (Lipoprotein-Lipase)	4	++	–
<i>Pseudomonas sp.</i> (Lipoprotein-Lipase, Typ B)	4	+	–

Tabelle IV.33: Ergebnisse des Aktivitätstests und des Tensidverträglichkeitstests bei 19 verschiedenen Lipasen (Tensid = PFPECOO<sup>–</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Bedeutung der Symbole in der Spalte zum Aktivitätstest: (+): Enzym ist nur sehr wenig wirksam, +: Enzym wirkt gut, ++: Enzym ist besonders stark wirksam; Bedeutung der Symbole in der Spalte zum Tensidverträglichkeitstest: –: Enzym zeigt in Gegenwart des Tensids keine Wirksamkeit, +: Enzym zeigt trotz der Gegenwart des Tensids eine unverminderte Wirksamkeit, 0: Test wurde nicht durchgeführt.

Die erste Versuchsreihe führte zu dem Ergebnis, daß alle getesteten Enzyme die Hydrolyse des Esters 2,4-Dinitrophenylpalmitat katalysieren können. Durch verschiedene Symbole in der Spalte von Tabelle IV.33, welche sich auf die Aktivitätstests bezieht, wird überdies zum Ausdruck gebracht, ob die visuell beobachtete chemische Umsetzung sehr langsam, mit mittlerer Geschwindigkeit oder besonders schnell verlief. Die durchgeführten Tensidverträglichkeitstests ergaben, daß fast alle in die Untersuchungen einbezogenen Lipasen durch das Surfactant Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat inhibiert werden. In den tensidhaltigen Mischungen bezüglich der betreffenden Versuche wurden ausnahmslos keine eindeutigen Farbintensivierungen auch bei langen Beobachtungszeiten festgestellt. Nur bei zwei Enzymen,

nämlich bei den Lipasen aus *Candida rugosa* und *Candida cylindracea*, verhielt es sich anders. In den betreffenden Versuchen kam es bei den Mischungen mit und ohne Tensid jeweils zu Farbentwicklungsverläufen, die zu keinem Zeitpunkt einen Unterschied erkennen ließen. Die Gegenwart von Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat beeinträchtigte die Wirkungsfähigkeit dieser Lipasen gegenüber dem Substrat 2,4-Dinitrophenylpalmitat in keiner visuell erkennbaren Weise.

Hinsichtlich des angestrebten Vorhabens, mit der errichteten Apparatur eine enzymatisch katalysierte Reaktion in einem mizellären w/c-System nachzuweisen, wurde somit durch die Becherglasversuche eine bedeutende Information gewonnen. Diese hat zum Inhalt, daß bei Verwendung des Tensids Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat Aussichten auf Erfolg im Rahmen der Gruppe der getesteten Biokatalysatoren nur mit den Lipasen aus *Candida rugosa* und *Candida cylindracea* bestehen. In den nachfolgenden Experimenten mit dem betreffenden Surfactant wurde deswegen nur noch mit diesen Enzymen gearbeitet.

#### IV.2.6.4 Experimente mit der Einsatzschale

Weil beim Arbeiten mit der Kugelhahnapparatur große technische und experimentelle Probleme auftraten (siehe Punkt III.3.1.6.2), wurde nach anderen Möglichkeiten zur Durchführung von Injektionen in den Druckbehälter hinein gesucht. Es wurde daraufhin beschlossen, in die Hochdruckanlage eine HPLC-Pumpe zu integrieren. Während der Phase des Umbaus der Apparatur wurden zur Vermeidung von Leerläufen ein paar Experimente vorgenommen, bei denen die Einsatzschale (siehe Punkt III.3.1.7) verwendet wurde.

Der erste Versuch verlief folgendermaßen: Zu Beginn wurde die am Autoklavendeckel festgeschraubte geöffnete Schale mit 1,35 mL einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylpalmitat in Acetonitril mit einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  beschickt, dann mit einem Mikromagnetrührstäbchen versehen und anschließend geschlossen. Auf den Boden der Druckbehälterkammer wurden außerdem 0,9 g Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat ( $M = 641 \text{ g/mol}$ ; Wassergehalt: 0,23 Gew.-%) und 0,6 mL einer  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Pufferlösung der Konzentration 0,1 mol/L, die unter Normalbedingungen auf einen pH-Wert von 8 eingestellt war ( $\nu = 6,34$ ; siehe Gl. II.36) und die pro Milliliter 1 mg Lipase aus *Candida cylindracea* enthielt, gegeben. Überdies wurde ein BOLA-Power-Magnetrührstab (siehe Punkt III.3.1.1.6) in den Edelstahlzylinder eingelegt, um damit während des Versuches für eine ständige Durchmischung des Druckbehälterinhalts sorgen zu können. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen, und es erfolgte dann zunächst eine Thermostatisierung und hierauf eine Beschickung mit Kohlendioxid. Es wurden Druck- und Temperaturbedingungen ( $\Theta = 39^\circ\text{C}$ ,  $p = 350 \text{ bar}$ ) eingestellt, unter denen eine transparente Mikroemulsion ( $\text{PFPECOO}^-\text{NH}_4^+$ : 0,94 Gew.-%;  $W_0 = 23,9$ ;  $W_0^{\text{kor}} = 15,5$ ) vorlag. In diesem Fall errechnet sich der pH-Wert in der dispergierten wäßrigen Phase nach der unter Punkt II.5.3.4.3.2 dargestellten Theorie zu 4,3, wenn von einer unveränderten Pufferkonzentration von 0,1 mol/L ausgegangen wird. Berücksichtigt man in einer genaueren Betrachtung, daß ein gewisser Anteil Wasser durch die kontinuierliche Kohlendioxidphase gelöst wird, dann resultiert daraus eine Erhöhung der Pufferkonzentration innerhalb der Tensidaggregate auf 0,15 mol/L, und es errechnet sich eine pH-Bedingung von 4,5. Durch manuelles Drehen im Uhrzeigersinn am Umlaufgehäuse des MagneDrive® II-Rührers wurde nun der Deckel von der Schale abgehoben. Mit Beendigung dieses Vorgangs wurde der zum Öffnungsmechanismus gehörende Bügel in eine Stellung gebracht, in der keine Behinderung des Lichtdurchlasses durch den Autoklaven vorlag. Ohne Zeitverzug erfolgte gleich darauf das Starten einer Kinetikmessung (siehe Punkt III.3.8.1.2) mit einem Meßinkrement von 3 s. Im Folgenden konnte nun lediglich ein Lösevorgang (siehe

Punkt III.3.1.7) beobachtet werden. Im aufgenommenen dreidimensionalen Meßverlauf wiesen die verschiedenen auswertbaren Einzelspektren nur Absorptionen auf, die sich 2,4-Dinitrophenylpalmitat zuordnen ließen. Auf das Entstehen von 2,4-Dinitrophenol oder 2,4-Dinitrophenolat deutete nichts hin. Erneut fand also keine enzymkatalysierte Esterhydrolyse statt. Als Ursache hierfür lassen sich der in der dispergierten Wasserphase vorherrschende pH-Wert und eine zu hohe Ionenstärke ausschließen. Eine inhibitorische Einwirkung des Tensids Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat auf die verwendete Lipase aus *Candida cylindracea* durch eine hemmende Anlagerung ist aufgrund der Resultate der angestellten Becherglasversuche (siehe Punkt IV.2.6.3) auch keine mögliche Erklärung. Als sehr wahrscheinliche Ursache für die nicht zu beobachtende Enzymreaktion kann angesehen werden, daß es unter den betreffenden Versuchsbedingungen zu einer Inhibierung des Biokatalysators durch Kohlendioxid infolge von Carbamat-Bildungen (siehe Punkt II.5.3.4.2) mit freien Aminogruppen auf der Oberfläche des Enzyms kam. Diese Annahme wird durch Artikel von Kamat [81, 147] und Mitarbeitern bekräftigt. Die Forscher berichten in ihren Veröffentlichungen bezüglich der Umesterungsreaktion von Methylmethacrylat mit Ethylhexanol über eine lösungsmittelinduzierte Inhibierung der als Biokatalysator verwendeten Lipase aus *Candida cylindracea* durch überkritisches Kohlendioxid aufgrund der Erzeugung von Carbamat-Komplexen.

Beim zweiten Versuch mit der Einsatzschale wurde mit einem anderen Enzym und erstmals mit dem Tensid Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat ( $M = 1112,35 \text{ g/mol}$ ) gearbeitet. Das Experiment verlief folgendermaßen: Zunächst erfolgte das Vorlegen der verschiedenen Stoffe, die später durch Kohlendioxid aufgenommen werden sollten. Einerseits wurde die am Autoklavendeckel festgeschraubte geöffnete Schale mit 10 mg festem o-Nitrophenylpalmitat beschickt. Nach Zugabe eines Mikromagnetührstäbchens wurde sie daraufhin geschlossen. Andererseits wurden auf den Boden der Druckbehälterkammer 3,34 g ( $3,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) Tensid und 0,54 mL (ca.  $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$  Wasser) einer MES-Pufferlösung der Konzentration 0,1 mol/L, die pro Milliliter 1 mg Lipase aus *Chromobacterium viscosum* enthielt, gegeben ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{Tensid}} = 10$ ). Überdies wurde ein BOLA-Power-Magnetührstab (siehe Punkt III.3.1.1.6) in den Edelstahlzylinder eingelegt, um damit während des Versuches für eine ständige Durchmischung des Druckbehälterinhalts sorgen zu können. Es war fest damit gerechnet worden, daß sich das Tensid im komprimierten Kohlendioxid lösen und ein mizelläres w/c-System bilden würde. Deswegen war es auch geplant, ohne Vorversuche gleich zu testen, ob eine enzymatisch katalysierte Esterhydrolyse in einem Medium dieser Art nachgewiesen werden kann. Die in den Druckbehälter eingesetzten Mengen von Tensid und Wasser sowie die Wahl der Pufferlösung und des Enzyms richteten sich nach einer einschlägigen Versuchsbeschreibung von Holmes [256] und Mitarbeitern. Die Forscher berichten in ihrem Artikel über die enzymatisch katalysierte Hydrolyse von p-Nitrophenylbutyrat in einer durch das Surfactant di-HCF<sub>4</sub> gebildeten mizellären Lösung in flüssigem Kohlendioxid (siehe auch Punkt II.5.3.3). Nach dem Treffen der Vorbereitungen wurde der Druckbehälter verschlossen, thermostatisiert und dann unter Druck gesetzt. Durch manuelles Drehen im Uhrzeigersinn am Umlaufgehäuse des MagneDrive® II-Rührers wurde nun der Deckel von der Schale abgehoben. Mit Beendigung dieses Vorgangs wurde der zum Öffnungsmechanismus gehörende Bügel in eine Stellung gebracht, in der keine Behinderung des Lichtdurchlasses durch den Autoklaven vorlag. Ohne Zeitverzug wurde gleich darauf eine Kinetikmessung gestartet. Tatsache war nun aber, daß sich das Tensid bei einer Temperatur von ca. 32 °C und bei Drücken bis zu dem höchsten eingestellten von 380 bar zumindest zum größten Teil nicht löste. Bei laufendem BOLA-Power-Magnetührstab wirbelten so viele Flocken in der Kammer des Autoklaven herum, daß das Aufnehmen einer brauchbaren spektroskopischen Messung unmöglich war. Auf Abschalten des Magnetührers hin setzten sich die Tensidpartikel dann langsam auf dem Druckbehälterboden und auf dem Deckel der Einsatzschale ab. Unter diesen veränderten Bedingungen war nun eine spektroskopische Un-

tersuchung mit verwertbaren Ergebnissen möglich. Es wurde deswegen eine neue Kinetikmessung mit einem Meßinkrement von 6 s gestartet. Im aufgenommenen dreidimensionalen Meßverlauf war bei einer Wellenlänge von ca. 345 nm das stetige Anwachsen einer Absorption zu beobachten. Dies läßt sich gut damit vereinbaren, daß ein Lösevorgang von o-Nitrophenol aus der Schale heraus ins überkritische Kohlendioxid der Druckbehälterkammer hinein stattfand. Die Lage des Extinktionsmaximums der stärker werdenden Absorption stimmt in zufriedenstellendem Maße mit dem entsprechenden Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung überein, die unter Punkt IV.2.1.4 beschrieben ist. Es wurde darin festgestellt, daß o-Nitrophenol in reinem überkritischem Kohlendioxid ( $\Theta = 31,4^\circ\text{C}$ ;  $p = 380\text{ bar}$ ) eine Bande aufweist, die bei ca. 347 nm zentriert ist. Die Abweichung des Maximums der anwachsenden Absorption im aufgenommenen dreidimensionalen Extinktionsverlauf kann auf gewisse Störungen aufgrund geringer Lichtintensitäten in dieser Messung und auf die etwas unterschiedlichen Versuchsbedingungen zurückgeführt werden. Aus der Beobachtung, daß o-Nitrophenol aus der Schale herausgelöst wurde, läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß darin zuvor offenbar eine biokatalysierte Esterhydrolyse stattgefunden hatte. Weil durch das eingesetzte Surfactant kein mizelläres w/c-System ausgebildet wurde (siehe Punkt IV.2.5), kann es nicht zu einer Enzymreaktion in einem solchen Medium gekommen sein. Vielmehr verhält es sich so, daß während der Versuchsphase, in welcher der Magnetrührer noch aktiv war, aufgewirbelte Tensidflocken, denen die enzymhaltige Pufferlösung anhaftete, in die geöffnete Schale gelangten. Somit konnte dort die Hydrolyse von o-Nitrophenylpalmitat biokatalysiert stattfinden. Der pH-Wert der wäßrigen MES-Pufferlösung unter Druckbedingungen läßt sich im übrigen gemäß den Ergebnissen der Studie von Holmes [256] und Mitarbeitern zu ungefähr 5 abschätzen (siehe auch Punkt II.5.3.4.3.2). Er liegt damit in einem für die Enzymaktivität günstigen Bereich. Das bedeutendste Resultat des zweiten Versuches mit der Einsatzschale ist, daß die verwendete Lipase aus *Chromobacterium viscosum* in der Umgebung, in der es mit komprimiertem Kohlendioxid in Kontakt stand, Wirkungsfähigkeit aufwies. Dieses Enzym geht also offensichtlich durch die auch hier wahrscheinlich erfolgende Bildung von Carbamat-Komplexen (siehe Punkt II.5.3.4.2) an seiner Oberfläche nicht in einen Zustand über, in dem es keine Aktivität mehr zeigen kann. Dazu verbleibt noch anzumerken, daß dieses Ergebnis im Einklang mit der Literatur steht. Holmes [256] und Mitarbeiter berichteten nämlich bereits darüber, daß sie eine Lipase aus *Chromobacterium viscosum* erfolgreich in einem mizellären System in komprimiertem Kohlendioxid einsetzten.

#### IV.2.6.5 Versuche mit einer HPLC-Pumpen-Injektion

Die Integration einer HPLC-Pumpe (Kolbenpumpe M305 der Firma Gilson) in die Hochdruckanlage erfolgte auf zweierlei Art und Weise. Es wurden Injektionen mit Probenschleifenausspülungen durch Kohlendioxid aus der Gasflasche (Apparaturaufbau 1; siehe Punkt III.1) und durch Umwälzen des Autoklaveninhalts (Apparaturaufbau 2; siehe Punkt III.1) ermöglicht. Versuche mit Enzymen erfolgten unter Anwendung beider Experimentiermethoden. Hauptsächlich wurde jedoch von der erstgenannten Gebrauch gemacht. Es wurde in mizellären w/c-Systemen gearbeitet, die mittels der Tenside Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat oder di-HCF<sub>4</sub> erzeugt worden waren.

Beim Experimentieren wurde folgendermaßen vorgegangen: Zunächst wurde der geöffnete Druckbehälter mit Surfactant und gepufferter wäßriger Enzymlösung in den errechneten vorgesehenen Mengen beschickt. In bestimmten Versuchen wurden noch einige Milligramm Palmitinsäure hinzugefügt. Es handelt sich dabei um die Experimente, in denen beabsichtigt war, das Stattfinden von Veresterungsreaktionen zu testen. Danach wurde der Druckbehälter verschlossen, und eine 1000 µL-Probenschleife am elektrisch betriebenen Injektions-



ventil (EI in Abb. III.1) wurde mit einer Enzymsubstrat-Lösung in Acetonitril oder Hexan befüllt. Anschließend erfolgte eine Thermostatisierung und hierauf eine Beschickung des Autoklaven mit Kohlendioxid. Nachdem bestimmte Druck- und Temperaturbedingungen eingestellt waren, wurde ein Kinetikmeßvorgang (siehe Punkt III.3.8.1.2) eingeleitet. Bald darauf wurde eine Injektion durch Probenschleifenausspülung mit Kohlendioxid aus der Gasflasche (siehe Punkt III.3.1.6.1.1) oder unter Umwälzen des Autoklaveninhalts (siehe Punkt III.3.1.6.1.2.1) vorgenommen. Während der gesamten Meßzeit wurde auf dem Druckbehälterboden mittels eines BOLA-Power-Magnetrührstabes (siehe Punkt III.3.1.1.1.6) gerührt. Nach Beendigung eines Experiments wurde der aufgenommene dreidimensionale Extinktionsverlauf mittels der Funktionen des entwickelten Computerprogrammes (siehe Punkt III.3.8) analysiert.

#### IV.2.6.5.1 Experimente in durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären w/c-Systemen

Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat ist das eine der beiden Tenside, mit denen mizelläre w/c-Systeme in komprimiertem Kohlendioxid zur Durchführung von Enzymversuchen hergestellt wurden. Tabelle IV.34 gibt einen Überblick mit Kurzbeschreibungen über die damit vorgenommenen Experimente mit HPLC-Pumpen-Injektion. Aufgrund der Ergebnisse der im Vorfeld erfolgten Becherglasversuche (siehe Punkt IV.2.6.3) wurde nur mit den Biokatalysatoren Lipase aus *Candida cylindracea* und *Candida rugosa* gearbeitet.

Zuerst wurde nochmals ein Versuch (Nr. 1 in Tab. IV.34) mit dem erstgenannten Enzym gemacht, obwohl sich damit in einem Experiment mit der Einsatzschale (siehe Punkt IV.2.6.4), bei dem eine durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildete Mikroemulsion in überkritischem Kohlendioxid vorlag, schon einmal kein Erfolg eingestellt hatte. Es war beabsichtigt, neuerlich zu testen, ob es gelingen würde, die Esterverbindung o-Nitrophenylpalmitat mittels der Lipase aus *Candida cylindracea* enzymkatalysiert zu hydrolysieren. Die Analyse des betreffenden aufgenommenen dreidimensionalen Extinktionsverlaufs ergab jedoch keinerlei Anzeichen für den Ablauf der entsprechenden Reaktion. Es traten nur die zu o-Nitrophenylpalmitat gehörenden Absorptionen auf. Auf das Entstehen von o-Nitrophenol oder gar o-Nitrophenolat deutete nichts hin. Erneut fand also keine enzymkatalysierte Esterhydrolyse statt. Wie im oben erwähnten Versuch zeigte die Lipase aus *Candida cylindracea* keine Aktivität. Vermutlich liegt tatsächlich eine Inhibierung dieses Biokatalysators durch Kohlendioxid infolge von Carbamat-Bildungen (siehe Punkt II.5.3.4.2) mit freien Aminogruppen auf der Oberfläche des Enzyms vor. Entsprechende Berichte in der wissenschaftlichen Literatur von Kamat [81, 147] und Mitarbeitern untermauern diese Annahme.

Aufgrund der gemachten Erfahrungen wurde im Folgenden, was die Experimente mit dem Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat anbelangt, nur noch mit dem Biokatalysator Lipase aus *Candida rugosa* gearbeitet. In drei weiteren Versuchen (Nr. 2 bis Nr. 4 in Tab. IV.34) wurde damit zunächst wieder das Stattfinden von enzymkatalysierten Esterhydrolysen getestet. Als zu verarbeitende Substrate dienten o-Nitrophenylpalmitat, 2,4-Dinitrophenylpalmitat und 2,4-Dinitronaphthylpalmitat. Die Analysen der betreffenden aufgenommenen dreidimensionalen Extinktionsverläufe ergaben jedoch keinerlei Anhaltspunkte dafür, daß es zu einer entsprechenden Reaktion kam. Es traten nur die zu den Esterverbindungen gehörenden Absorptionen auf. Nichts deutete auf das Entstehen von Nitrophenolen oder Nitrophenolaten hin. Folglich fanden auch in diesen Experimenten (Nr. 2 bis Nr. 4 in Tab. IV.34) keine enzymkatalysierten Esterhydrolysen statt.

Nr.:	Gewünschte Enzymreaktion	Bei Normaldruck im Autoklaven vorgelegt:	Unter Druckbedingungen zuinjiziert:	Meßbedingungen:
1	Ester-spaltung	1,04 g PFPECOO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Wassergehalt: 0,23 Gew.-%) 0,5 mL einer 0,1 m MES-Pufferlösung mit 1 mg/mL Lipase aus <i>Candida cylindracea</i>	1 mL einer $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ -Lösung von o-Nitrophenylpalmitat in Acetonitril	$39,5^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 40,7^\circ\text{C}$ $280 \text{ bar} \leq p \leq 287 \text{ bar}$ $W_0 = 17,2$ $W_0^{\text{korr}} = 10,2$
2	Ester-spaltung	1,11 g PFPECOO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Wassergehalt: 0,23 Gew.-%) 0,6 mL einer 0,1 m MES-Pufferlösung mit 1 mg/mL Lipase aus <i>Candida rugosa</i>	1 mL einer $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ -Lösung von o-Nitrophenylpalmitat in Hexan	$40,9^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 41,1^\circ\text{C}$ $340 \text{ bar} \leq p \leq 357 \text{ bar}$ $W_0 = 19,4$ $W_0^{\text{korr}} = 12,2$
3	Ester-spaltung	1,11 g PFPECOO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Wassergehalt: 0,26 Gew.-%) 0,7 mL einer 0,1 m MES-Pufferlösung mit 1 mg/mL Lipase aus <i>Candida rugosa</i>	1 mL einer $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ -Lösung von 2,4-Dinitrophenylpalmitat in Acetonitril	$39,9^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 40,6^\circ\text{C}$ $327 \text{ bar} \leq p \leq 343 \text{ bar}$ $W_0 = 22,6$ $W_0^{\text{korr}} = 15,6$
4	Ester-spaltung	1,10 g PFPECOO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Wassergehalt: 0,26 Gew.-%) 0,6 mL einer 0,1 m MES-Pufferlösung mit 1 mg/mL Lipase aus <i>Candida rugosa</i>	1 mL einer $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ -Lösung von 2,4-Dinitronaphthylpalmitat in Acetonitril	$41,2^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 41,4^\circ\text{C}$ $340 \text{ bar} \leq p \leq 348 \text{ bar}$ $W_0 = 19,5$ $W_0^{\text{korr}} = 12,3$
5	Veresterung	1,12 g PFPECOO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Wassergehalt: 0,23 Gew.-%) 0,6 mL einer 0,1 m MES-Pufferlösung mit 1 mg/mL Lipase aus <i>Candida rugosa</i> 51 mg Palmitinsäure	1 mL einer $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ -Lösung von o-Nitrophenol in Hexan	$39,9^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 40,8^\circ\text{C}$ $339 \text{ bar} \leq p \leq 358 \text{ bar}$ $W_0 = 19,2$ $W_0^{\text{korr}} = 12,2$
6	Veresterung	1,10 g PFPECOO <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Wassergehalt: 0,26 Gew.-%) 0,7 mL einer 0,1 m MES-Pufferlösung mit 1 mg/mL Lipase aus <i>Candida rugosa</i> 53 mg Palmitinsäure	1 mL einer $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ -Lösung von 2,4-Dinitrophenol in Acetonitril	$39,8^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 40,6^\circ\text{C}$ $339 \text{ bar} \leq p \leq 351 \text{ bar}$ $W_0 = 22,8$ $W_0^{\text{korr}} = 15,8$

Tabelle IV.34: Kurzbeschreibung der Durchführung der Enzymversuche mit HPLC-Pumpen-Injektion in durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in überkritischem Kohlendioxid. Experiment 1: Injektion durch Probenschleifenausspülung unter Umwälzen des Autoklaveninhalts mit 5 mL/min Flußrate; Experimente 2 bis 6: Injektion durch Probenschleifenausspülung mit 7,5 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche und 10 mL/min Flußrate; alle Experimente: Meßinkrement 10 s.

Es wurde vermutet, daß der relativ geringe Wassergehalt der erzeugten mizellären w/c-Systeme verantwortlich dafür war, daß keine chemischen Umsetzungen zu beobachten waren. Die Hydrolysereaktionen könnten eventuell aus Gründen der Gleichgewichtslage benachteiligt gewesen sein. In zwei weiteren Experimenten (Nr. 5 und Nr. 6 in Tab. IV.34) wurde deswegen das Gelingen von entsprechenden Veresterungen getestet. Vor der Druckbeaufschlagung wurde dabei im Autoklaven neben dem Tensid und der gepufferten wäßrigen Enzymlösung noch jeweils Palmitinsäure in ca. 40fachem Stoffmengenüberschuß gegenüber der später in das mizelläre w/c-System hinzuinjizierten Nitrophenol-Komponente vorgelegt. Löslichkeitsdaten von Bamberger [579] und Mitarbeitern ließen darauf schließen, daß die Carbonsäure in dieser Menge vollständig gelöst werden würde, was sich dann auch bestätigte. Das Vorlegen der Palmitinsäure im Überschuß geschah mit der Absicht, die Bildung der jeweiligen Esterverbindung zu begünstigen. Als hinzuinjizierte Nitrophenol-Verbindungen kamen o-Nitrophenol und 2,4-Dinitrophenol zum Einsatz. Die Analysen der aufgenommenen dreidimensionalen Extinktionsverläufe ergaben jedoch keinerlei Anhaltspunkte dafür, daß es in einem der beiden Versuche (Nr. 5 und Nr. 6 in Tab. IV.34) zu einer Veresterungsreaktion kam. Es traten nur die zu den Nitrophenolen gehörenden Absorptionen auf. Nichts deutete auf das Entstehen der korrespondierenden Esterverbindungen hin. Zu den beabsichtigten enzymkatalysierten Reaktionen war es folglich wieder nicht gekommen.

Es sei nun darüber diskutiert, weswegen auch die Lipase aus *Candida rugosa* keine Aktivität in den betreffenden mizellären w/c-Systemen zeigte. Eine inhibitorische Einwirkung des Tensids Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat auf diesen Biokatalysator durch eine hemmende Anlagerung kann aufgrund der Resultate der angestellten Becherglasversuche (siehe Punkt IV.2.6.3) keine plausible Erklärung sein. Es ist jedoch zu bedenken, daß die Enzyme in diesen Experimenten sicher nicht in inverse Mizellen aufgenommen waren. Unter Umständen führt aber die Maskierung durch solche Tensidaggregate aus Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat zu einer Konformationsänderung bei der Lipase aus *Candida rugosa*, welche deren Inaktivierung mit sich bringt. Eine analoge Erklärung bieten Kane [255] und Mitarbeiter dafür an, daß in einem ihrer Versuche das Enzym Cholesterin-Oxidase in entsprechenden inversen Mizellen in überkritischem Kohlendioxid im Verlauf der Zeit seine Aktivität hinsichtlich der Oxidation von Cholesterin durch Sauerstoff verlor. Es ist aber anzumerken, daß dieser nach einer Vermutung so verursachte Prozeß bis zu acht Stunden dauerte. In den Fällen der hier aktuell behandelten Experimente müßte es zu einer Inaktivierung aufgrund einer entsprechenden Konformationsänderung in nur sehr kurzer Zeit gekommen sein, da keinerlei Enzymaktivität festzustellen war. Der pH-Wert in der dispergierten wäßrigen Phase scheidet als Ursache für die nicht zu beobachtende Wirksamkeit der Lipase aus *Candida rugosa* aus. Bei allen durchgeführten Versuchen (Nr. 1 bis Nr. 6 in Tab. IV.34) läßt er sich gemäß den Ergebnissen der Studie von Holmes [256] und Mitarbeitern auf Werte etwas oberhalb von 5,0 abschätzen (siehe auch Punkt II.5.3.4.3.2). Er liegt damit in einem für die Enzymaktivität günstigen Bereich. Auch die Ionenstärke (siehe Punkt II.5.3.4.5) kann nicht der Grund sein, denn sie ist nicht hoch genug, um eine Inaktivierung des Biokatalysators zu bewirken. Daß der relativ geringe Wassergehalt des mizellären w/c-Systems aus Gründen der Gleichgewichtslage dazu führte, daß die Versuche (Nr. 2 bis Nr. 4 in Tab. IV.34), in denen Esterhydrolysen beabsichtigt waren, nicht erfolgreich waren, darf als unzutreffend angesehen werden, weil die Experimente (Nr. 5 und Nr. 6 in Tab. IV.34) mit dem Ziel einer Veresterung ebenso keine Enzymaktivität erkennen ließen. Man kann auch vermuten, daß die Lipase aus *Candida rugosa* durch die kleine Menge Wasser in der dispergierten Phase der erzeugten mizellären w/c-Systeme nicht ausreichend gut solvatisiert war (siehe Punkt II.5.3.4.4), um in der Lage zu sein, katalytisch zu wirken. Hiergegen ist aber einzuwenden, daß Kane [255] und Mitarbeiter über ein besonders hohes Leistungsvermögen einer Cholesterin-Oxidase aus *Pseudomonas fluorescens* hinsichtlich der Oxidation von Cholesterin durch Sauerstoff in einem durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären w/c-Sy-

stem bei  $W_0$ -Bedingungen zwischen 14 und 20 berichten. Aus den Angaben im entsprechenden Artikel lassen sich hierzu  $W_0^{korr}$ -Werte von 7 bzw. 13 errechnen. Die Wassergehalte der hier gerade diskutierten Versuche (Nr. 2 bis Nr. 6 in Tab. IV.34) liegen knapp unterhalb der oberen Grenze dieses Intervalls oder etwas darüber. Somit wird es als unwahrscheinlich angesehen, daß eine nicht ausreichende Solvatisierung der Grund dafür ist, weswegen die verwendete Lipase aus *Candida rugosa* keine Aktivität zeigte. Daten über den minimalen Wasserbedarf dieses Enzyms in durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären w/c-Systemen sind aber nicht verfügbar, so daß keine sichere Aussage getroffen werden kann. Als ziemlich wahrscheinliche Ursache dafür, daß in den hier diskutierten Versuchen (Nr. 2 bis Nr. 6 in Tab. IV.34) keine enzymatische Aktivität beobachtet wurde, wird dagegen angesehen, daß es zu einer Inhibierung des Biokatalysators durch Kohlendioxid infolge von Carbamat-Bildungen (siehe Punkt II.5.3.4.2) mit freien Aminogruppen auf der Oberfläche des Enzyms gekommen sein könnte, so wie dies für die Lipase aus *Candida cylindracea* angenommen wird (siehe oben). Eine spezifisch einschlägige Literaturstelle kann diesbezüglich jedoch nicht zur Bekräftigung angegeben werden. In Betracht zu ziehen ist zusätzlich auch noch die relativ große sterische Aufwendigkeit von Palmitinsäure und von ihren hier interessierenden Esterderivaten (siehe hierzu auch Punkt IV.2.6.5.2). Unter Umständen können diese Moleküle deswegen die Tensidhülle der inversen Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid nur sehr schlecht durchdringen, so daß sie kaum Kontakt mit dem Biokatalysator in der dispergierten Wasserphase erhalten. Möglicherweise verliefen in den vorgenommenen Versuchen aus diesem Grund die gewünschten Reaktionen äußerst langsam ab, so daß als Folge davon keine Enzymaktivität festzustellen war. Gut denkbar ist es auch, daß mehrere Ursachen dafür bestehen, daß die durchgeführten absorptionsspektrophotometrischen Untersuchungen nicht auf biokatalytische Umsetzungen schließen ließen.

#### IV.2.6.5.2 Experimente in durch das Tensid di-HCF4 gebildeten mizellären w/c-Systemen

Das fluoriierte AOT-Analogon di-HCF4 ist das andere der beiden Tenside, mit denen mizelläre w/c-Systeme in komprimiertem Kohlendioxid zur Durchführung von Enzymversuchen hergestellt wurden. Tabelle IV.35 gibt einen Überblick mit Kurzbeschreibungen über die damit vorgenommenen Experimente mit HPLC-Pumpen-Injektion. Es wurde nur mit dem Biokatalysator Lipase aus *Chromobacterium viscosum* gearbeitet, weil dieser offenbar seine Aktivität durch die Einwirkung von Kohlendioxid nicht infolge der Bildung von Carbamat-Komplexen (siehe Punkt II.5.3.4.2) verliert. Außerdem kann davon ausgegangen werden, daß keine Inhibition dieses Enzyms durch das verwendete Surfactant erfolgt. Holmes [256] und Mitarbeiter berichteten nämlich über eine erfolgreich durchgeführte biokatalysierte Hydrolyse von p-Nitrophenylbutyrat in einer durch das Tensid di-HCF4 gebildeten mizellären Lösung ( $c_{Tensid} = 30 \text{ mmol/L}$ ;  $W_0 = 10$ ;  $W_0^{korr} = 7,4$ ; MES-Puffer:  $c_{Puffer} = 0,1 \text{ mol/L}$ ) in flüssigem Kohlendioxid ( $p = 450 \text{ bar}$ ;  $\Theta = 20^\circ\text{C}$ ) mit einer Lipase aus *Chromobacterium viscosum* (siehe Punkt II.5.3.3). Der entsprechende Artikel diene auch ansonsten in vielerlei Hinsicht (z. B.: Tensidkonzentration, Wassergehalt, Typ und Konzentration des Puffers) als Leitfaden für die Versuche, die unter diesem Punkt behandelt werden. Daß die Wirkungsfähigkeit des Enzyms Lipase aus *Chromobacterium viscosum* durch einen Kontakt mit komprimiertem Kohlendioxid nicht verloren geht, konnte auch selbst durch ein Experiment mit der Einsatzschale (siehe Punkt IV.2.6.4) festgestellt werden.

Im ersten Experiment (Nr. 1 in Tab. IV.35) wurde das Stattfinden einer biokatalysierten Esterhydrolyse an dem Substrat o-Nitrophenylpalmitat getestet. Die Analyse des betref-

fenden aufgenommenen dreidimensionalen Extinktionsverlaufs ergab jedoch keinerlei Hinweis darauf, daß es zu einer entsprechenden Reaktion kam. Es traten nur die zu der Esterverbindung gehörenden Absorptionen auf. Nichts deutete auf das Entstehen von o-Nitrophenol oder o-Nitrophenolat hin. Eine enzymkatalysierte Esterhydrolyse hatte folglich nicht stattgefunden.

Es wurde vermutet, daß diese chemische Umsetzung wegen des relativ geringen Wassergehalts des verwendeten mizellären w/c-Systems aus Gründen der Gleichgewichtslage gegenüber der Umkehrreaktion benachteiligt gewesen sein könnte. In einem zweiten Experiment (Nr. 2 in Tab. IV.35) wurde deswegen das Gelingen der entsprechenden Veresterung getestet. Vor der Druckbeaufschlagung wurde dabei im Autoklaven neben dem Tensid und der gepufferten wäßrigen Enzymlösung noch Palmitinsäure in ca. 40fachem Stoffmengenüberschuß gegenüber dem später in das mizelläre w/c-System hinzuinjizierten o-Nitrophenol vorgelegt. Löslichkeitsdaten von Bamberger [579] und Mitarbeitern ließen darauf schließen, daß die Carbonsäure in dieser Menge unter den Versuchsbedingungen vollständig gelöst wird, was sich dann auch bestätigte. Das Vorlegen der Palmitinsäure im Überschuß geschah mit der Absicht, die Bildung der Esterverbindung zu begünstigen. Die Analyse des aufgenommenen dreidimensionalen Extinktionsverlaufs ergab jedoch keinerlei Anhaltspunkt dafür, daß es zu einer Veresterungsreaktion gekommen war. Es traten nur die zu o-Nitrophenol gehörenden Absorptionen auf. Nichts deutete auf das Entstehen der korrespondierenden Esterverbindung hin. Zu der beabsichtigten enzymatisch katalysierten Reaktion war es folglich wieder nicht gekommen.

Nr.:	Gewünschte Enzymreaktion	Bei Normaldruck im Autoklaven vorgelegt:	Unter Druckbedingungen zuinjiziert:	Meßbedingungen:
1	Ester-spaltung	2,00 g di-HCF4 0,5 mL einer 0,1 m MES-Pufferlösung mit 1 mg/mL Lipase aus <i>Chromobacterium viscosum</i>	1 mL einer $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ -Lösung von o-Nitrophenylpalmitat in Hexan	$36,5^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 36,8^\circ\text{C}$ $300 \text{ bar} \leq p \leq 303 \text{ bar}$ $W_0 = 9,0$ $W_0^{\text{kor}} = 5,5$
2	Veresterung	1,96 g di-HCF4 0,5 mL einer 0,1 m MES-Pufferlösung mit 1 mg/mL Lipase aus <i>Chromobacterium viscosum</i> 51 mg Palmitinsäure	1 mL einer $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ -Lösung von o-Nitrophenol in Hexan	$36,0^\circ\text{C} \leq \Theta \leq 36,2^\circ\text{C}$ $298 \text{ bar} \leq p \leq 301 \text{ bar}$ $W_0 = 9,2$ $W_0^{\text{kor}} = 5,7$

Tabelle IV.35: Kurzbeschreibung der Durchführung der Enzymversuche mit HPLC-Pumpen-Injektion in durch das Tensid di-HCF4 gebildeten mizellären Lösungen in überkritischem Kohlendioxid. Beide Experimente: Injektion durch Probenschleifenausspülung mit 7,5 mL Kohlendioxid aus der Gasflasche und 10 mL/min Flußrate; Meßinkrement 10 s.

Es sei nun darüber diskutiert, weswegen die Lipase aus *Chromobacterium viscosum* in den vorgenommenen Experimenten (Nr. 1 und Nr. 2 in Tab. IV.35) entgegen den Erwartungen keine bemerkbare Aktivität zeigte. Eine Inaktivierung durch Kohlendioxid infolge der Bildung von Carbamat-Komplexen sowie eine inhibitorische Einwirkung des Tensids di-HCF4 können aufgrund des betreffenden selbst durchgeführten Versuchs mit der Einsatzschale (siehe Punkt IV.2.6.4) und der Fakten der Veröffentlichung von Holmes [256] und Mitarbeitern

von vornherein ausgeschlossen werden (siehe oben). Der pH-Wert in der dispergierten wäßrigen Phase scheidet als Ursache für die nicht zu beobachtende Wirksamkeit des Enzyms ebenso aus. Er läßt sich den Ergebnissen der Studie von Holmes [256] und Mitarbeitern nach jeweils auf etwas oberhalb von 5,0 liegend abschätzen (siehe auch Punkt II.5.3.4.3.2). Damit befindet er sich in einem für die Enzymaktivität günstigen Bereich. Auch die Ionenstärke (siehe Punkt II.5.3.4.5) kann nicht der Grund sein, denn sie ist nicht hoch genug, um eine Inaktivierung des Biokatalysators zu bewirken. Diese Aussage findet schon allein darin ihre Bestätigung, daß Holmes [256] und Mitarbeiter bei Verwendung des gleichen Puffers in übereinstimmender Konzentration eine Aktivität der Lipase aus *Chromobacterium viscosum* in einer sehr ähnlichen durch das Tensid di-HCF4 gebildeten mizellären Lösung feststellten (siehe oben). Daß der relativ geringe Wassergehalt des verwendeten w/c-Systems aus Gründen der Gleichgewichtslage dazu führte, daß der Versuch (Nr. 1 in Tab. IV.35), in dem eine Esterhydrolyse beabsichtigt war, nicht zum gewünschten Ergebnis führte, darf als unzutreffend angesehen werden, weil das Experiment (Nr. 2 in Tab. IV.35) mit dem Ziel einer Veresterung ebenso keine Enzymaktivität erkennen ließ. Überdies arbeiteten Holmes [256] und Mitarbeiter mit einer vergleichbar geringen Wassermenge, und trotzdem war es ihnen möglich, das Stattfinden einer hydrolytischen Esterspaltung nachzuweisen. Durch die Arbeit der Forscher ist somit auch klargestellt, daß es nicht an einer zu schlechten Solvatisierung (siehe Punkt II.5.3.4.4) der Lipase aus *Chromobacterium viscosum* in der dispergierten wäßrigen Phase gelegen haben kann, weswegen in den durchgeführten Versuchen keine Enzymaktivität beobachtet werden konnte. Als wahrscheinliche Ursache dafür wird letztlich die ziemlich große sterische Aufwendigkeit von o-Nitrophenylpalmitat bzw. von Palmitinsäure angenommen. Die Alkylketten dieser Stoffe sind um ein Vielfaches länger als diejenige der Esterverbindung p-Nitrophenylbutyrat, der Substanz, die Holmes [256] und Mitarbeiter erfolgreich in einem durch das Surfactant di-HCF4 gebildeten mizellären w/c-System als Enzymsubstrat verwendeten. Vermutlich können o-Nitrophenylpalmitat bzw. Palmitinsäure deswegen die Tensidhüllen der inversen Mizellen in komprimiertem Kohlendioxid nur sehr schlecht durchdringen, so daß sie kaum Kontakt mit den Biokatalysatoren in der dispergierten Wasserphase erhalten. Möglicherweise verliefen in den vorgenommenen Versuchen die gewünschten Reaktionen aus diesem Grund äußerst langsam ab, so daß als Folge davon keine Enzymaktivität festzustellen war. Ob diese vorgebrachte Erklärung richtig ist, könnte durch weitere Experimente in Erfahrung gebracht werden. Es wird vorgeschlagen, gleichartige Versuche mit verschiedenen ähnlichen Esterverbindungen durchzuführen, in denen die Länge der Alkylkette variiert wird. Mit dem Stoff o-Nitrophenylbutyrat wäre es sinnvoll zu beginnen. Die Geschwindigkeit der – wie wegen des Artikels von Holmes [256] und Mitarbeitern zu erwarten ist – hiermit stattfindenden Reaktion könnte dann mit denjenigen verglichen werden, die sich mit den entsprechenden Esterverbindungen der Valeriansäure, der Capronsäure, der Oenanthsäure usw. ergeben. Möglicherweise wäre in einer solchen Versuchsreihe mit wachsender Länge der Alkylkette eine fortschreitende Verlangsamung der chemischen Umsetzung zu beobachten.

#### IV.2.6.6 Abschlußbemerkungen zu den Enzymversuchen

Enzymatisch katalysierte Reaktionen in transparenten mizellären w/c-Systemen in komprimiertem Kohlendioxid absorptionsspektrophotometrisch nachweisen und untersuchen zu wollen, ist aufgrund der großen Menge an einzuhaltenden Randbedingungen ein ganz besonders schwer zu realisierendes Vorhaben. Es treffen zwei Bereiche der Chemie zusammen, von denen jeder für sich allein schon recht kompliziert und sensibel ist. Zum einen ist hier das Forschungsfeld der mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid gemeint. Nach vielen Jahren wissenschaftlichen Arbeitens auf diesem Gebiet sind bis heute

nur ein paar wenige spezielle Tenside bekannt, mit denen Systeme dieser Art überhaupt erzeugt werden können (siehe Punkt II.4.4). Bislang sind sie nur dazu in der Lage, relativ wenig Wasser aufnehmen. Ihr Verhalten wird durch viele verschiedene Parameter wie Druck, Temperatur, Tensidkonzentration, Wassergehalt und Ionenstärke beeinflusst. Nur geringe Veränderungen daran können bewirken, daß ein transparentes w/c-System in einen trüben Zustand übergeht. Zum anderen sind Enzyme kompliziert aufgebaute Biokatalysatoren, die sensibel auf viele verschiedene Umgebungseinflüsse reagieren (siehe Punkt II.5.3.4). Die Temperatur spielt zum Beispiel eine Rolle. Besonders wichtig sind im vorliegenden Zusammenhang aber Faktoren wie die Solvatisierung durch Wasser und der pH-Wert sowie die Ionenstärke der wäßrigen Umgebung. Hinzu kommen noch die Einflüsse durch Effektoren. Viele Stoffe können inhibitorisch auf Enzyme einwirken. Zu der besonders großen Kompliziertheit, die sich aus der Kombination dieser beiden vielschichtigen Bereiche der Chemie ergibt, kommt noch hinzu, daß nur ausgesuchte Reaktionen dazu geeignet sind, sie absorptionsspektrophotometrisch im Rahmen der bestehenden apparativen Möglichkeiten zu beobachten, und diese müssen unter den Bedingungen eines transparenten mizellären w/c-Systems biokatalysiert stattfinden können. Erst wenn alle Rahmenbedingungen eingehalten sind, besteht nach Bewältigung der technischen Schwierigkeiten Aussicht auf Erfolg, das außerordentlich hoch gesteckte Ziel zu erreichen. Wünschenswert ist es dann noch, nicht irgendwelche Reaktionen zu untersuchen, sondern solche, welche die Entwicklung von Patenten in Aussicht stellen. Wenn diese die Bereiche der Lebensmitteltechnologie, der Pharmazie oder der kosmetischen Industrie betreffen, dann bringt dies die zusätzliche Einschränkung mit sich, daß die im Prozeß verwendeten Tenside toxikologisch möglichst unbedenklich sein sollten.

In den letzten vorangehenden Punkten wurden die Experimente beschrieben, die mit Enzymen durchgeführt wurden. Vor dem Hintergrund, daß die Apparatur erst gebaut werden mußte, um die Versuche unter Druckbedingungen zu ermöglichen, können sie innerhalb des Rahmens einer Promotionsarbeit nur der Beginn umfangreicherer Untersuchungen durch andere Diplomanden und Doktoranden sein. Eine Weiterentwicklung der Hochdruckanlage mit dem Ziel, auch Fluoreszenzmessungen damit vornehmen zu können, sollte angestrebt werden, damit noch umfassendere Experimentiermöglichkeiten bestehen. Dafür, daß es in den durchgeführten Enzymversuchen nicht gelang, eine biokatalysierte Reaktion in einem transparenten mizellären w/c-System absorptionsspektrophotometrisch nachzuweisen, erscheint eine monokausale Begründung in einigen Fällen als nicht ausreichend oder nur bedingt sinnvoll. Aufgrund eines Mangels an einschlägigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen und sich daraus ergebenden Unwägbarkeiten können oftmals auch nur verschiedene Vermutungen aufgestellt werden. Es ist möglich, daß manchmal mehrere Gründe dafür bestehen, weswegen keine enzymatische chemische Umsetzung zu beobachten war. Zum Beispiel könnte es sein, daß die Lipase aus *Candida rugosa* in den durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat stabilisierten mizellären w/c-Systemen durch Kohlendioxid infolge der Bildung von Carbamat-Komplexen an seiner Oberfläche inhibiert wurde, daß aber auch dann, wenn es sich nicht so verhalten hätte, keine Reaktion zu beobachten gewesen wäre, vielleicht weil das verwendete Enzymsubstrat wegen seiner sterischen Aufwendigkeit zu wenig in der Lage war, die Tensidhüllen der inversen Mizellen zu durchdringen und mit den Enzymen in der dispergierten Wasserphase in Kontakt zu treten. Unter Umständen lag auch noch ein anderer Grund vor. Um die Sachverhalte alle ganz genau und zuverlässig aufzuklären, wären noch viele weitere Untersuchungen notwendig gewesen, und der Rahmen einer Doktorarbeit wäre auf alle Fälle gesprengt worden. Bis zur Entwicklung erster Patente auf diesem Gebiet haben zukünftige Generationen von Diplomanden und Doktoranden noch reichlich Gelegenheit, sich an äußerst anspruchsvollen Problemstellungen zu messen.

## V Zusammenfassung

Am Lehrstuhl für *Physikalische Chemie II (Solution Chemistry)* von Prof. Dr. W. Kunz wurde eine Hochdruckapparatur zur absorptionsspektrophotometrischen Untersuchung von Reaktionen, mizellären Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid errichtet, was für das *Institut für Physikalische und Theoretische Chemie* der Universität Regensburg den Einstieg in ein neues Forschungsgebiet bedeutete. Neben dem Streben nach wissenschaftlichen Erkenntnissen wurde immer auch dem Thema „Sicherheit“ ein sehr hoher Stellenwert beigemessen. Der Autoklav ( $p_{\max} = 500 \text{ bar}$ ;  $\Theta_{\max} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) selbst wurde deswegen durch eine im Druckbehälterbau erfahrene Firma hergestellt. Im Deckel ist zu Durchmischungszwecken ein druckfest gekapselter Magnetrührer integriert. Eine weitere Rührmöglichkeit besteht durch einen Rührstab mit besonders starkem Magnetkern auf dem Boden der Druckbehälterkammer, der durch einen gewöhnlichen Magnetrührer angetrieben wird. Der Edelstahlzylinder des Autoklaven besitzt drei Saphirfenster in T-Formation. Davon dienen die beiden gegenüberliegenden zum Hindurchsenden von Licht und das verbleibende zum Einsehen der Druckbehälterkammer. Ansonsten sind sowohl der Deckel als auch der Edelstahlzylinder noch mit mehreren Anschlußmöglichkeiten versehen (4x bzw. 3x). Der Druckbehälter und verschiedene andere Gerätschaften sind an einem Montagegestell fixiert.

Anders als es sich beim Autoklaven verhält, wurden viele wichtige, aber weniger gefahrenrelevante Bestandteile der Anlage aus finanziellen Gründen in enger Zusammenarbeit mit den zuständigen universitätseigenen Werkstätten der Feinmechanik und der Elektrotechnik in Eigenregie entwickelt. Dazu gehören zum Beispiel ein Luftthermostat zur Thermostatisierung des Autoklaven und seiner Peripherie, ein Mikrocontroller zum Zwecke der automatischen Steuerung der Apparatur durch einen Computer, ein Lichtintensitätsreferenzsystem mit Referenzlichtdetektor und AD-Wandler zur rechnergestützten Korrektur von Intensitätsschwankungen der Lichtquelle und eine Kugelhahnapparatur zu Injektionszwecken. Des weiteren wurden unter Rücksprache mit der Herstellerfirma des Druckbehälters dessen seitliche Fenster mit einer optischen Anordnung versehen. Dort eingesetzte Linsen sorgen effektiv dafür, daß beim Hindurchsenden von Licht durch den Autoklaven keine allzu großen Intensitätsverluste auftreten. Im gleichen Zuge hergestellte Lichtleiteradapter ermöglichen das Anstecken und Fixieren von Lichtleitern, durch die das Licht ausgesendet und dann wieder aufgenommen wird. Des weiteren wurden ein Spiegeleinsatz und eine Einsatzschale mit unter Druckbedingungen heb- und senkbarer Abdeckung entwickelt. Die Werkstücke ermöglichen es, auf den Boden der Druckbehälterkammer zu sehen bzw. zwei Stoffe getrennt voneinander vorzulegen und zu verhindern, daß sie im komprimierten Kohlendioxid allzu früh aufeinandertreffen.

Neben Entwicklungsarbeiten dieser Art, war auch programmiertechnisch viel zu leisten. Es wurde ein umfangreiches Computerprogramm selbst geschrieben, durch das viele Funktionen der Hochdruckanlage gesteuert und teilweise auch geregelt werden können. Möglich ist es unter anderem, die Aktivitäten der Heizung und der Kühlung des Luftthermostaten sowie einer Kolbenmembrandosierpumpe, welche für den Druckaufbau im Autoklaven verwendet wird, über die Vermittlung des Mikrocontrollers zu kontrollieren. In gleicher Weise kann ein pneumatisch betätigtes Absperrventil geöffnet oder geschlossen werden. Über diese Funktionen lassen sich eine bestimmte Solltemperatur im Luftthermostatschrank und ein gewünschter Solldruck im Autoklaven einregeln. Beide Sollwerte können im Computerprogramm innerhalb der einzuhaltenden Grenzen vorgegeben werden. Die Regelungsaufgaben können aber auch vom Mikrocontroller übernommen werden. Während des rechnergestützten Betriebes der Hochdruckanlage findet unter Normalbedingungen ständig eine Sicherheitsüberwachung statt. Wird festgestellt, daß einer der festgelegten Maximalwerte für den Druck



oder die Temperatur überschritten wird, so erfolgt die Einleitung bestimmter Notmaßnahmen mit deeskalierender Wirkung. Ein Ansprechen der installierten Berstsicherungen läßt sich somit mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit noch verhindern. Durch das Computerprogramm können des weiteren noch ein elektrisch betriebenes Injektionsventil und der druckfest gekapselte Magnetrührer angesteuert werden. Außerdem werden noch Meßwerte von einem Dioden-Array-Spektrophotometer und von dem AD-Wandler eingelesen. Durch das Computerprogramm können diese Daten verarbeitet und graphisch dargestellt werden. Es ist das Anfertigen von Einzelspektren aus Referenz- und Hauptintensitätsspektren und das Vornehmen von Kinetikmessungen möglich. Auch aus den Daten der letzteren Messungen lassen sich Spektren gewinnen. Die Zeitgenauigkeit von Kinetikmessungen wird erhöht, wenn die Aufgabe der Regelung von Druck und Temperatur während der spektroskopischen Datenerfassung vom Mikrocontroller übernommen wird, weil der Computer dadurch entlastet wird. Erhaltene Meßdaten können in vielfältiger Weise mittels der Funktionen des entwickelten Computerprogramms analysiert werden. Zum Beispiel ist es möglich, die dreidimensionale Darstellung der Kinetikmesswerte frei in alle Raumrichtungen zu drehen, und bei Einzelspektren lassen sich durch Wertevergleiche Maxima bestimmen. Hervorzuheben ist auch das ins entwickelte Computerprogramm integrierte Bandenanalyseverfahren. Spektren können damit auf ihre Zusammensetzung aus Einzelabsorptionen hin untersucht werden, und es lassen sich an die Meßwerte angepaßte Summenkurven ermitteln. Bei Durchführung eines solchen Analyseverfahrens ist es möglich, eine veränderliche Grundlinie und bis zu sechs Banden mit Gaußprofil zu berücksichtigen. Die während einer Kinetikmessung aufgezeichneten Daten der aktuellen Drücke und Temperaturen werden im Computerprogramm in eigenen Diagrammen dargestellt. Erhalten werden sie von Druckmeßumformern und Pt100-Widerstandsthermometern über die Vermittlung des Mikrocontrollers nach einer Digitalisierung der zunächst analogen Signale durch Digitalanzeigergeräte. Alle Graphiken des Computerprogramms können direkt mittels eines Tintenstrahldruckers, der mit dem Rechner in Verbindung steht, ausgedruckt werden. Weitere wichtige Funktionen sind das Speichern und Laden von Meßdaten. Das Computerprogramm ermöglicht es schließlich noch, das Photodiodensignal des Referenzlichtdetektors zu optimieren sowie Berechnungen der Dichte von Kohlendioxid und der Löslichkeit von Wasser darin vorzunehmen.

Von großer Bedeutung für das Experimentieren mit der Hochdruckanlage ist es, daß unter Druckbedingungen injiziert werden kann. Somit wurden diesbezüglich drei verschiedene Apparaturaufbauten realisiert, zwischen denen gewechselt werden kann. Die erste der Injektionsmethoden bedient sich einer Kugelhahnapparatur. Durch einen Überdruckausgleich zwischen dem Vor- und dem Autoklavendruckbereich der Hochdruckanlage kann hierbei eine flüssige Beschickung aus einem Rohrstück qualitativ in den Druckbehälter hinein befördert werden. Die beiden anderen Injektionsmethoden verwenden eine HPLC-Pumpe und ein elektrisch betriebenes Injektionsventil. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie quantitativ verlaufen. Eine am elektrisch betriebenen Injektionsventil angebrachte Probenschleife, die mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, wird bei diesen Verfahren entweder durch Kohlendioxid aus der Gasflasche oder durch umgewälzten Druckbehälterinhalt ausgespült. Dadurch gelangt die Beschickung in den Autoklaven. Der gegenwärtige Apparaturaufbau ermöglicht eine Injektion nach der Methode des Ausspülens einer beschickten Probenschleife. Dabei muß hingenommen werden, daß die Druck- und Temperaturbedingungen nicht erhalten bleiben. Vor allem gehen relativ große Drucksteigerungen damit einher. Die Injektionsmethode mit Umwälzen des Autoklaveninhalts bringt den großen Vorteil mit sich, daß ohne nennenswerte Veränderungen der Druck- und Temperaturbedingungen injiziert werden kann. Aus technischen Gründen wäre für die standardmäßige Anwendung dieses Verfahrens noch der Erwerb einer dafür besser geeigneten HPLC-Pumpe nötig. Bislang ließ sich dies aber finanziell noch nicht realisieren. Zu der Anschaffung wird jedoch geraten, sobald die Gelder dafür vorhanden sind.

Die Gestaltung der Hochdruckanlage erfolgte mit Berücksichtigung dessen, daß Erweiterungen um zusätzliche Untersuchungsmethoden realisierbar sein sollten. Konkret wurde dabei an die Ermöglichung von Leitfähigkeitsmessungen und fluoreszenzspektroskopischen Experimenten gedacht. Eine der Ausbauten wurde durch einen nachfolgenden Diplomanden bereits ausgeführt. Mittels einer Stromdurchführung in einer Anschlußbohrung des Deckels und einer am Deckelstopfen angebrachten Platinelektrode wurden Leitfähigkeitsmessungen ermöglicht. Eine zusätzliche Erweiterung der Untersuchungsmöglichkeiten in Richtung der Fluoreszenzspektroskopie ist durch das vordere Schauglas gegeben, das im Winkel von  $90^\circ$  zu den beiden anderen Saphirfenstern des Autoklaven positioniert ist. Die vorliegende Dissertation gibt sehr detaillierte Informationen zum Aufbau der errichteten Hochdruckapparatur sowie zur Programmierweise und Bedienung des entwickelten Computerprogrammes. Es wird dadurch beabsichtigt, daß zukünftige Diplomanden und Doktoranden möglichst wenig Schwierigkeiten mit der Bedienung und Weiterentwicklung der Apparatur haben sollen. Bereits gemachte Erfahrungen sollen erhalten bleiben und nicht immer wieder von Neuem gemacht werden müssen. Auch dies stellt einen wertvollen Dienst für die Wissenschaft dar.

Zusätzlich zum Aufbau der Hochdruckapparatur erfolgte noch die Durchführung einiger Versuche damit. Durch die Anwendung mehrerer unterschiedlicher Experimentiermethoden wird die Vielseitigkeit der errichteten Anlage demonstriert. Die Versuche, deren Auswahl weitgehend freigestellt war, beschäftigen sich nicht mit einem einzigen Thema. Vielmehr gehören sie mehreren interessanten Untersuchungsgebieten an, die im Zusammenhang mit komprimiertem Kohlendioxid stehen. Wie gewünscht wurden auch Experimente mit Enzymen durchgeführt.

Einzelspektren wurden mit der errichteten Hochdruckapparatur zum einen aus Referenz- und Hauptintensitätsspektren angefertigt. Bei dieser Meßmethode wird keine Injektion vorgenommen, weswegen kein Lösungsvermittler zum Einsatz kommen muß. Spektren in reinem überkritischem Kohlendioxid wurden von den chemischen Substanzen all-trans- $\beta$ -Carotin, Iod, o-Nitrophenol und o-Nitrophenylpalmitat erstellt. Sie wurden mittels des Bandenanalyseverfahrens, welches in das Computerprogramm integriert ist, untersucht. Bei all-trans- $\beta$ -Carotin war in der starken Absorption des  $\pi$ - $\pi^*$ -Elektronenübergangs eine Schwingungsstruktur zu erkennen, die teilweise aufgelöst werden konnte. Mit der vereinfachenden Annahme der Anwendbarkeit des Modells des harmonischen Oszillators ließ sich für den angeregten elektronischen Zustand eine Schwingungsfrequenz ermitteln, die sich gut mit einer Literaturangabe vergleichen läßt. Die im Absorptionsspektrum beobachtbare Schwingungsprogression wird offenbar in dominierender Weise durch die Frequenz der C=C-Streckungsvibration ausgebildet. Bei einer konstanten Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  und Drücken zwischen 100 bar und 375 bar wurden Spektren von all-trans- $\beta$ -Carotin in Abständen von jeweils 25 bar aufgenommen. Bezüglich der Absorptionsbanden des  $\pi$ - $\pi^*$ -Elektronenübergangs wurde festgestellt, daß sie durch die isothermen Drucksteigerungen bathochrom verschoben wurden. Es ließ sich verifizieren, daß hierbei eine lineare Abhängigkeit von der Dichte des überkritischen Kohlendioxids vorlag, was sich durch die steigende Polarität des Solvens erklären läßt. Beim Stoff all-trans- $\beta$ -Carotin wurde auch getestet, welche Auswirkung die Gegenwart von einigen Millilitern n-Hexan als Lösungsmittelzusatz auf das resultierende Spektrum in komprimiertem Kohlendioxid hat. Im Vergleich zum hexanfreien Solvens wurde eine konstante geringe Verschiebung des stärksten Maximums des  $\pi$ - $\pi^*$ -Elektronenübergangs um wenige Nanometer zu höheren Wellenlängen hin beobachtet. Dies läßt sich auf die gesteigerte Lösungsmittelpolarität zurückführen. Auch von Iod in reinem überkritischem Kohlendioxid wurden Spektren bei einer konstanten Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  und Drücken zwischen 100 bar und 375 bar in Abständen von jeweils 25 bar aufgenommen. Bezüglich seiner einzelnen breiten Absorptionsbande im untersuchbaren Wellenlängenbereich wurde festgestellt, daß durch

die Drucksteigerungen hypsochrome Verschiebungen auftraten. Es wurde herausgefunden, daß hierbei eine Abhängigkeit von der Dichte des überkritischen Kohlendioxids mit einem hohen Grad an Linearität vorlag. Erneut läßt sich dies durch die Steigerung der Lösungsmittelpolarität erklären. Aus Referenz- und Hauptintensitätsdaten wurde auch ein Spektrum von Iod und Kaliumtriiodid in einer durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten mizellären Lösung in überkritischem Kohlendioxid erstellt. Das betreffende chemische System ist besonders reizvoll, weil sowohl ein homogenes als auch ein heterogenes Gleichgewicht darin vorliegt und weil Spezies ionischer und unpolarer Natur simultan darin gelöst sind. Es wird deswegen vorgeschlagen weitere Untersuchungen daran vorzunehmen.

Einzelspektren wurden mit der errichteten Hochdruckapparatur zum anderen auch aus dreidimensionalen Extinktionsverläufen gewonnen. Diese Meßmethode mit Injektion bietet sich vor allem dafür an, Spektren von wasserlöslichen Stoffen in mizellären w/c-Systemen in komprimiertem Kohlendioxid anzufertigen. Mit Wasser als Lösungsvermittler kommt es hierbei gegenüber dem Referenzspektrum nicht zur Einführung einer neuen Komponente außer dem interessierenden Stoff in das System. Es wird lediglich die Menge des vorhandenen Wassers etwas erhöht. Durch Anwendung der Meßmethode mit Injektion wurden somit Spektren von Natriumdichromat in zwei verschiedenen mizellären Lösungen in überkritischem Kohlendioxid erstellt. Anschließend erfolgte eine Untersuchung mit dem Bandenanalyseverfahren. Während die in den Druckbehälter hineininjizierte wäßrige Natriumdichromat-Lösung von einem durch das Tensid Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat gebildeten w/c-System sehr rasch aufgenommen wurde, verhielt es sich mit einer durch das Surfactant di-HCF<sub>4</sub> stabilisierten mizellären Lösung anders. Hier war ein langsamer Löseprozeß zu beobachten. Die Umorganisation der Tensidaggregate vollzieht sich offenbar im Falle von di-HCF<sub>4</sub> langsamer als mit dem Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat. Für zwei bei verschiedenen Temperaturen beobachtete Lösekinetiken wurden Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Die Ergebnisse geben eine Bestätigung dafür, daß Erwärmungen beschleunigend und Abkühlungen verlangsamt wirken, so wie dies erwartet werden kann.

Ein richtiges chemisches Reaktionsgeschehen wurde mit der aufgebauten Apparatur erstmals infolge der Injektion einer Lösung von all-trans- $\beta$ -Carotin in n-Hexan in iodhaltiges überkritisches Kohlendioxid hinein absorptionsspektrophotometrisch beobachtet. Unter der Einwirkung des UV-Lichts der verwendeten Lichtquelle fanden Isomerisierungs- und Iodierungsprozesse nach radikalischen Mechanismen statt. Die Löslichkeit und Reaktivität von Iod in überkritischem Kohlendioxid eröffnet interessante neue chemisch-technische Möglichkeiten. Auch auf diesem Forschungsgebiet könnte in Zukunft mit der errichteten Apparatur gearbeitet werden.

Ein weiteres chemisches Reaktionsgeschehen ließ sich auf die Injektion einer wäßrigen Natriumdichromat-Lösung in ein mizelläres w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und komprimiertem Kohlendioxid hin absorptionsspektrophotometrisch beobachten. Es kam dabei zu einer Redoxreaktion. Natriumdichromat oxidierte das im Überschuß vorliegende Ethanol und wurde dadurch vollständig verbraucht. Das Verschwinden seiner starken charakteristischen Absorptionsbande im gut untersuchbaren Wellenlängenbereich erlaubte die Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung. Durch ein weiteres Experiment ließ sich das erhaltene Ergebnis mit einer nur geringen Abweichung reproduzieren. Natriumdichromat befand sich in dem w/c-System aus Wasser, AOT, Ethanol und komprimiertem Kohlendioxid nicht nur in der dispergierten Wasserphase. Einschlägige Untersuchungen ergaben, daß es aufgrund des relativ hohen Ethanol-Gehaltes zu einem sehr großen Anteil auch durch die modifizierte kontinuierliche Phase aufgenommen war.

In der Absicht, mizelläre Lösungen und Mikroemulsionen in komprimiertem Kohlendioxid damit zu erzeugen, wurde mit vier verschiedenen Tensiden, die teilweise selbst hergestellt worden waren, gearbeitet, und zwar mit Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat, di-HCF<sub>4</sub>, AOT und Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat.

Gute Erfolge konnten mit den drei erstgenannten Amphiphilen erzielt werden, wenn auch bei Verwendung von AOT ein Cosolvens wie Ethanol einzusetzen war. Mit dem Surfactant Natrium-bis(1H,1H,2H,2H-heptadecafluoro-1-decyl)-2-sulfosuccinat gelang es dagegen nicht, ein mizelläres w/c-System zu erzeugen, und es gibt darüber bislang auch keine einschlägigen Literaturberichte. Die besonders langen Fluoralkylketten des Amphiphils wirken sich offenbar ungünstig auf die Fähigkeit zur Bildung inverser Tensidaggregate in komprimiertem Kohlendioxid aus. Wenn mit diesem Tensid mizelläre w/c-Systeme erzeugbar sein sollten, dann wahrscheinlich erst bei sehr hohen Drücken, die mit der errichteten Apparatur nicht mehr eingestellt werden können. Förderlich sollten sich zudem eine relativ niedrige Temperatur, eine kleine Tensidkonzentration und ein geringer Wassergehalt auswirken.

Die für die vorliegende Arbeit durchgeführten Enzymversuche verfolgen das Ziel, das Stattfinden einer enzymkatalysierten Reaktion in einer mizellären Lösung oder einer Mikroemulsion in überkritischem Kohlendioxid auf absorptionsspektrophotometrischem Wege nachzuweisen. Es handelt sich dabei um ein außerordentlich schwer zu realisierendes Vorhaben. Der Theorieteil dieser Arbeit führt sehr ausführlich in die hochkomplexe Chemie ein, die hier den Hintergrund gibt. Als Modellreaktion wurde die lipasekatalysierte Hydrolyse einer Nitrophenylesterverbindung bzw. die korrespondierende Umkehrreaktion (Veresterung) gewählt. Als Enzymsubstrate wurden Pikrylacetat, p-Nitrophenylpalmitat, o-Nitrophenylpalmitat und 2,4-Dinitrophenylpalmitat hergestellt. Die beiden letztgenannten Stoffe erwiesen sich als am zweckdienlichsten und wurden deswegen am häufigsten verwendet. Erste nicht funktionierende Enzymversuche unter Verwendung des Tensids Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat führten zu der Vermutung, daß ein inhibitorischer Effekt durch das Surfactant vorliegen könnte. Daraufhin wurden einige Becherglasversuche durchgeführt, die geeignet waren, diesbezüglich Klarheit zu schaffen. Es stellte sich heraus, daß von 19 getesteten Lipasen 17 durch Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat inhibiert werden. Nur bei zwei Enzymen wurde die biokatalysierte Spaltung der Esterverbindung 2,4-Dinitrophenylpalmitat in Gegenwart dieses Tensids augenscheinlich nicht beeinträchtigt. Es handelte sich dabei um die Lipasen aus *Candida cylindracea* und *Candida rugosa*. Obwohl fortan bei Verwendung des Tensids Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat nur noch mit diesen Enzymen experimentiert wurde, stellte sich weder bei Esterspaltungs- noch bei Veresterungsreaktionen in mizellären w/c-Systemen ein Erfolg ein. Die Ursache hierfür könnte möglicherweise eine Inaktivierung der Biokatalysatoren infolge der Bildung von Carbamat-Komplexen mit freien Aminogruppen auf ihrer Oberfläche sein. Bezüglich der Lipase aus *Candida cylindracea* gibt es eine Literaturstelle, welche diese Vermutung bekräftigt. Weitere Gründe kommen als Erklärung in Frage. Durch ein Experiment mit Verwendung der Einsatzschale wurde festgestellt, daß eine Lipase aus *Chromobacterium viscosum* in überkritischem Kohlendioxid und in Abwesenheit des Tensids Perfluoropolyetherammoniumcarboxylat eine Aktivität aufweist. Mit diesem Enzym wurde nun noch das Stattfinden einer Esterspaltungs- und einer Veresterungsreaktion in mizellären Systemen getestet, die durch das Tensid di-HCF<sub>4</sub> gebildet worden waren. Erneut konnte jedoch keine chemische Umsetzung beobachtet werden. Möglicherweise war die ziemlich große sterische Aufwendigkeit der verwendeten Enzymsubstrate dafür verantwortlich, daß in allen Experimenten mit Biokatalysatoren in mizellären w/c-Systemen keine Reaktionen zu beobachten waren. Aufgrund der langen Alkylkette könnte das Durchdringen der Tensidhüllen der inversen Mizellen stark erschwert gewesen sein, so daß es kaum zu Kontakten mit den Biokatalysatoren in der dispergierten Wasserphase kam. Möglicherweise verliefen in den vorgenommenen Versuchen die gewünschten Reaktionen aus diesem Grund äußerst langsam ab, so daß als Folge davon keine Enzymaktivität festzustellen war. Ob diese Erklärung richtig ist, müßte noch durch weitere Experimente in Erfahrung gebracht werden. Überhaupt gibt es über enzymkatalysierte Reaktionen in mizellären w/c-Systemen erst sehr wenige Erkenntnisse, so daß diesbezüglich noch ein großer Forschungsbedarf besteht, dem mit der errichteten Apparatur jedoch nachgekommen werden kann.

## VI Literaturverzeichnis

- [1] C. Cagniard de la Tour. *Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée*. Ann. Chim. Phys. (1822); 21: 127-132
- [2] C. Cagniard de la Tour. *Supplément au Mémoire de M. Cagniard de la Tour, imprimé page 127 de ce Cahier des Annales*. Ann. Chim. Phys. (1822); 21: 178-182
- [3] J. B. Hannay, J. Hogarth. *On the Solubility of Solids in Gases*. Proc. Roy. Soc. (1879); 29: 324-326
- [4] T. Clifford. *Fundamentals of Supercritical Fluids*. New York: Oxford University Press; (1999)
- [5] G. Brunner. *Stofftrennung mit überkritischen Gasen (Gasextraktion)*. Chem.-Ing.-Tech. (1987); 53: 12-22
- [6] M. Poliakoff, M. W. George, S. M. Howdle. *Inorganic and Related Chemical Reactions in Supercritical Fluids* in: R. van Eldik, C. D. Hubbard (Hrsg.). *Chemistry Under Extreme or Non-Classical Conditions*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag; (1996)
- [7] J. R. Williams, A. A. Clifford (Hrsg.). *Supercritical Fluid Methods and Protocols*. Totowa: Humana Press Inc.; (2000)
- [8] G. M. Schneider. *Applications of Fluid Mixtures and Supercritical Solvents: A Survey* in: E. Kiran, J. M. H. Levelt Sengers (Hrsg.). *Supercritical Fluids – Fundamentals for Application*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - Volume 273. London: Kluwer Academic Publishers; (1994)
- [9] C. A. Eckert, B. L. Knutson, P. G. Debenedetti. *Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing*. Nature (1996); 383: 313-318
- [10] J. F. Brennecke. *New applications of supercritical fluids*. Chem. Ind. (1996); 21: 831-834
- [11] M. Sihvonen, E. Järvenpää, V. Hietaniemi, R. Huopalahti. *Advances in supercritical carbon dioxide technologies*. Trends Food Sci. Technol. (1999); 10: 217-222
- [12] L. T. Taylor. *Supercritical Fluid Extraction*. New York: John Wiley & Sons, Inc.; (1996)
- [13] M. Mukhopadhyay. *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*. London: CRC Press; (2000)
- [14] A. Akgerman, G. Madras. *Fundamentals of Solids Extraction by Supercritical Fluids* in: E. Kiran, J. M. H. Levelt Sengers (Hrsg.). *Supercritical Fluids – Fundamentals for Application*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - Volume 273. London: Kluwer Academic Publishers; (1994)
- [15] M. McHugh, V. Krukonis. *Supercritical Fluid Extraction – Principles and Practice*. London: Butterworth Publishers; (1986)
- [16] M. D. Luque de Castro, M. Valcárcel, M. T. Tena. *Analytical Supercritical Fluid Extraction*. Heidelberg: Springer-Verlag; (1994)
- [17] G. M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke (Hrsg.). *Extraction with Supercritical Gases*. Weinheim: Verlag Chemie GmbH; (1980)
- [18] G. Brunner. *Gas Extraction – An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*. Darmstadt: Dietrich Steinkopff Verlag GmbH & Co. KG; (1994)

- [19] B. A. Charpentier, M. R. Sevenants (Hrsg.). *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography – Techniques and Applications*, ACS Symp. Ser. 366. Washington: American Chemical Society; (1988)
- [20] B. Wenclawiak (Hrsg.). *Analysis with Supercritical Fluids: Extraction and Chromatography*. Heidelberg: Springer-Verlag; (1992)
- [21] C. M. White (Hrsg.). *Modern Supercritical Fluid Chromatography*. Heidelberg: Dr. Alfred Hüthig Verlag; (1988)
- [22] G. H. Brunner, D. Upmoor. *Scale Up of Supercritical Fluid Chromatography (SFC)* in: E. Kiran, J. M. H. Levelt Sengers (Hrsg.). *Supercritical Fluids – Fundamentals for Application*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - Volume 273. London: Kluwer Academic Publishers; (1994)
- [23] N. Dahmen, E. Dinjus. *Trennprozesse mit überkritischem Kohlendioxid in der Umwelttechnik*. GIT Fachz. Lab. (1999); Heft 7: 718-721
- [24] A. Birtigh, G. Brunner. *Abscheidung aus überkritischen Gasen*. Chem.-Ing.-Tech. (1995); 67: 829-835
- [25] S. A. Westwood (Hrsg.). *Supercritical Fluid Extraction and its Use in Chromatographic Sample Preparation*. London: Chapman & Hall; (1993)
- [26] J. R. Wheeler, M. E. McNally. *Supercritical Fluid Extraction and Chromatography of Representative Agricultural Products with Capillary and Microbore Columns*. J. Chromatogr. Sci. (1989); 27: 534-539
- [27] J. W. Oudsema, C. F. Poole. *Determination of an Organotin Stabilizer in a Rigid Poly(Vinyl Chloride) Plastic by On-Line Supercritical Fluid Extraction and Chromatography with Formic Acid Modified Carbon Dioxide and Flame Ionization Detection*. J. High Resolut. Chromatogr. (1993); 16: 198-202
- [28] J. W. Oudsema, C. F. Poole. *On-line supercritical fluid extraction and chromatography of organotins with packed microbore columns and formic acid modified carbon dioxide*. Fresenius J. Anal. Chem. (1992); 344: 426-434
- [29] G. M. Schneider. *Physikalisch-chemische Grundlagen der Extraktion mit überkritischen Gasen*. Angew. Chem. (1978); 90: 762-774
- [30] E. Klesper. *Chromatographie mit überkritischen fluiden Phasen*. Angew. Chem. (1978); 90: 785-793
- [31] A. A. Clifford, K. D. Bartle. *Supercritical fluid dyeing*. Text. Technol. Int. (1996); 113-118
- [32] K. Poulakis, M. Spee, G. M. Schneider, D. Knittel, H.-J. Buschmann, E. Schollmeyer. *Färbung von Polyester in überkritischem CO<sub>2</sub>*. Chemiefasern/Textilind. (1991); 41/93: 142-147
- [33] D. Knittel, E. Schollmeyer. *Farbstoffe in überkritischem CO<sub>2</sub> und supramolekulare Chemie*. GIT Fachz. Lab. (1992); Heft 10: 993-996
- [34] W. Saus, D. Knittel, E. Schollmeyer. *Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide*. Textile Res. J. (1993); 63: 135-142
- [35] P. Scheibli, W. Schlenker, U. Strahm. *Dyeing in supercritical carbon dioxide – an environmental quantum leap in textile processing*. Chemiefasern/Textilind. (1993); 43/95: E64-E65
- [36] D. Knittel, E. Schollmeyer. *Waterfree Dyeing of High-Performance Fibrous Material with Supercritical Carbon Dioxide as a Dyeing Bath (SFD)*. Fibres & Textiles in Eastern Europe (1997); 5: 70-73

- [37] L. Beltrame, A. Castelli, E. Selli et al.. *Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide*. *Dyes and Pigments* (1998); 39: 335-340
- [38] W. B. Achwal. *Dyeing in supercritical carbon dioxide: Quantum jump from ecological point of view*. *Colourage* (1993); 40: 23-25
- [39] D. Knittel, W. Saus, E. Schollmeyer, S. Hoger, B. Gebert (Erfinder). *Verfahren zum Färben von Textilmaterial aus Wolle oder Cellulose mit Dispersionsfarbstoffen*. Patent, Offenlegungsschrift DE 43 32 219 A1, Aktenzeichen: P 43 32 219.0, Anmeldetag: 22.09.1993, Offenlegungstag: 31.03.1994, Anmelder: Ciba-Geigy AG (Basel)
- [40] J. N. Hay, K. Johns. *Supercritical fluids – A potential revolution in wood treatment and coating*. *Surf. Coat. Int.* (2000); 83: 106-110
- [41] E. Sahle-Demessie, K. L. Levien, J. J. Morrell. *Impregnating porous solids using supercritical CO<sub>2</sub>*. *Chemtech* (1998); 28(3): 12-18
- [42] S. M. Howdle, J. M. Ramsay, A. I. Cooper. *Spectroscopic Analysis and In Situ Monitoring of Impregnation and Extraction of Polymer Films and Powders Using Supercritical Fluids*. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* (1994); 32: 541-549
- [43] J. B. McClain, T. Romack. *Surface Treatment*. PCT Int. Appl. WO 9854397 A1 03 December 1998, Application: WO 98-US10897 29 May 1998, Priority: US 97-866348 30 May 1997
- [44] P. G. Debenedetti. *Supercritical Fluids as Particle Formation Media* in: E. Kiran, J. M. H. Levelt Sengers (Hrsg.). *Supercritical Fluids – Fundamentals for Application*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - Volume 273. London: Kluwer Academic Publishers; (1994)
- [45] J. W. Tom, P. G. Debenedetti. *Particle Formation with Supercritical Fluids – A Review*. *J. Aerosol Sci.* (1991); 22: 555-584
- [46] C. J. Chang, A. D. Randolph. *Precipitation of Microsize Organic Particles from Supercritical Fluids*. *AIChE J.* (1989); 35: 1876-1882
- [47] S. Mawson, K. P. Johnston, J. R. Combes, J. M. DeSimone. *Formation of Poly (1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate) Submicron Fibers and Particles from Supercritical Carbon Dioxide Solutions*. *Macromolecules* (1995); 28: 3182-3191
- [48] V. J. Krukonis, P. M. Gallagher, M. P. Coffey (Inventors). *GAS Anti-Solvent Recrystallization Process*. United States Patent, Patent Number: 5 360 478, Date of Patent: 01. Nov. 1994, Application Number: 723 245, Assignee: Phasex Corp. (Lawrence)
- [49] P. M. Gallagher, M. P. Coffey, V. J. Krukonis, W. W. Hillstrom. *Gas Anti-Solvent Recrystallization of RDX: Formation of Ultra-fine Particles of a Difficult-to-Comminute Explosive*. *J. Supercrit. Fluids* (1992); 5: 130-142
- [50] G. Luna-Bárcenas, S. K. Kanakia, I. C. Sanchez, K. P. Johnston. *Semicrystalline microfibrils and hollow fibres by precipitation with a compressed-fluid antisolvent*. *Polymer* (1995); 36: 3173-3182
- [51] D. J. Dixon, K. P. Johnston, R. A. Bodmeier. *Polymeric Materials Formed by Precipitation with a Compressed Fluid Antisolvent*. *AIChE J.* (1993); 39: 127-139
- [52] R. Falk, T. W. Randolph, J. D. Meyer, R. M. Kelly, M. C. Manning. *Controlled release of ionic compounds from poly (L-lactide) microspheres produced by precipitation with a compressed antisolvent*. *J. Controlled Release* (1997); 44: 77-85
- [53] S.-D. Yeo, P. G. Debenedetti, M. Radosz, H.-W. Schmidt. *Supercritical Antisolvent Process for Substituted Para-Linked Aromatic Polyamides: Phase Equilibrium and Morphology Study*. *Macromolecules* (1993); 26: 6207-6210

- [54] J. Bleich, B. W. Müller, W. Waßmus. *Aerosol solvent extraction system – a new microparticle production technique*. Int. J. Pharm. (1993); 97: 111-117
- [55] E. Reverchon. *Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano-particles*. J. Supercrit. Fluids (1999); 15: 1-21
- [56] P. G. Jessop, W. Leitner (Hrsg.). *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH; (1999)
- [57] T. B. Thomason, M. Modell. *Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes*. Hazardous Waste (1984); 1: 453-467
- [58] G. H. Brunner. *Extraction and Destruction of Waste with Supercritical Water* in: E. Kiran, J. M. H. Levelt Sengers (Hrsg.). *Supercritical Fluids – Fundamentals for Application*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences - Volume 273. London: Kluwer Academic Publishers; (1994)
- [59] S. Moore, S. Samdani, G. Ondrey, G. Parkinson. *New Roles for Supercritical Fluids*. Chem. Eng. (1994); 101, Heft 3: 32-34
- [60] A. Kruse, H. Schmieder. *Supercritical Oxidation in Water and Carbon Dioxide*. Environ. Prog. (1998); 17: 234-239
- [61] D. R. Lide, H. P. R. Frederikse. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76<sup>th</sup> Edition. London: CRC Press, Inc.; (1995)
- [62] S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck (Hrsg.). *Carbon Dioxide – International Thermodynamic Tables of the Fluid State –3*. Frankfurt a. M.: Pergamon Press GmbH; (1976)
- [63] H. R. Christen. *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, 9. Auflage. Frankfurt a. M.: Otto Salle Verlag; (1988)
- [64] S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff. *Organometallic Chemistry in Supercritical Fluids: The Generation and Detection of Dinitrogen and Nonclassical Dihydrogen Complexes of Group 6, 7, and 8 Transition Metals at Room Temperature*. J. Am. Chem. Soc. (1990); 112: 4804-4813
- [65] M. Poliakoff, S. M. Howdle, S. G. Kazarian. *Schwingungsspektroskopie in überkritischen fluiden Phasen: von der Analytik bis zur Synthesechemie*. Angew. Chem. (1995); 107: 1409-1432
- [66] J. Albert, G. Luft. *Runaway phenomena in the ethylene/vinylacetate copolymerization under high pressure*. Chem. Eng. Process. (1998); 37: 55-59
- [67] J. A. Brydson. *Plastics Materials*, 6. Auflage. Oxford: Butterworth-Heinemann; (1995)
- [68] *Facts & Figures*. Chem. Eng. News (1998); 76(26): 40-81
- [69] H. Bestian, H.-J. Friedrich, O. Horn. *Aliphatische Chemikalien und Zwischenprodukte* in: K. Winnacker, L. Küchler (Hrsg.). *Chemische Technologie*, Band 4: *Organische Technologie II*. München: Carl Hanser Verlag; (1972): 1-123
- [70] A. J. Papa. *Propanols* in: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz (Hrsg.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Volume A22. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; (1993): 173-183
- [71] B. Minder, T. Mallat, K. H. Pickel, K. Steiner, A. Baiker. *Enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate in supercritical fluids*. Catal. Lett. (1995); 34: 1-9
- [72] Q. Ji, E. M. Eyring, R. van Eldik, K. P. Johnston, S. R. Goates, M. L. Lee. *Laser Flash Photolysis Studies of Metal Carbonyls in Supercritical CO<sub>2</sub> and Ethane*. J. Phys. Chem. (1995); 99: 13461-13466



- [73] C. B. Roberts, J. Zhang, J. F. Brennecke, J. E. Chateauf. *Laser Flash Photolysis Investigations of Diffusion-Controlled Reactions in Supercritical Fluids*. J. Phys. Chem. (1993); 97: 5618-5623
- [74] X. Lang, A. Akgerman, D. B. Bukur. *Steady State Fischer-Tropsch Synthesis in Supercritical Propane*. Ind. Eng. Chem. Res. (1995); 34: 72-77
- [75] D. B. Bukur, X. Lang, A. Akgerman, Z. Feng. *Effect of Process Conditions on Olefin Selectivity during Conventional and Supercritical Fischer-Tropsch Synthesis*. Ind. Eng. Chem. Res. (1997); 36: 2580-2587
- [76] K. Snavely, B. Subramaniam. *On-Line Gas Chromatographic Analysis of Fischer-Tropsch Synthesis Products Formed in a Supercritical Reaction Medium*. Ind. Eng. Chem. Res. (1997); 36: 4413-4420
- [77] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.). *Römpf Chemie Lexikon*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; (1995)
- [78] G. van Poppel. *Carotenoids and Cancer: An Update with Emphasis on Human Intervention Studies*. Eur. J. Cancer (1993); 29A: 1335-1344
- [79] L. Fan, T. Watanabe, K. Fujimoto. *Reaction phase effect on tertiary butyl alcohol synthesis by air oxidation of isobutane*. Appl. Catal. A (1997); 158: L41-L46
- [80] L. Fan, Y. Nakayama, K. Fujimoto. *Air oxidation of supercritical phase isobutane to tert-butyl alcohol*. Chem. Commun. (1997); 1179-1180
- [81] S. Kamat, J. Barrera, E. J. Beckman, A. J. Russell. *Biocatalytic Synthesis of Acrylates in Organic Solvents and Supercritical Fluids: I. Optimization of Enzyme Environment*. Biotechnol. Bioeng. (1992); 40: 158-166
- [82] B. Birgersson, O. Sterner, E. Zimerson. *Chemie und Gesundheit*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; (1988)
- [83] M. J. Molina, F. S. Rowland. *Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone*. Nature (1974); 249: 810-812
- [84] S. B. Hawthorne, D. J. Miller. *Extraction and Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Solids Using Supercritical Fluids*. Anal. Chem. (1987); 59: 1705-1708
- [85] M. Ashraf-Khorassani, L. T. Taylor, P. Zimmerman. *Nitrous oxide versus carbon dioxide for supercritical fluid extraction and chromatography of amines*. Anal. Chem. (1990); 62: 1177-1180
- [86] G. Brunner, S. Peter. *On the Solubility of Glycerides and Fatty Acids in Compressed Gases in the Presence of an Entrainer*. Sep. Sci. Technol. (1982); 17: 199-214
- [87] K. Sakaki, T. Yokochi, O. Suzuki, T. Hakuta. *Supercritical fluid extraction of fungal oil using CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CHF<sub>3</sub> and SF<sub>6</sub>*. J. Am. Oil Chem. Soc. (1990); 67: 553-557
- [88] N. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemie der Elemente*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; (1988)
- [89] W. C. Clark (Hrsg.). *Carbon Dioxide Review 1982*. New York: Oxford University Press; (1982)
- [90] P. Hubert, O. G. Vitzthum. *Fluidextraktion von Hopfen, Gewürzen und Tabak mit überkritischen Gasen*. Angew. Chem. (1978); 90: 756-762
- [91] E. Krüger. *The use of CO<sub>2</sub> in the manufacture of hop products*. Mschr. Brauerei (1980); 33: 104-110

- [92] H. Sovová, J. Jez, M. Bártlová, J. St'astová. *Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Black Pepper*. J. Supercrit. Fluids (1995); 8: 295-301
- [93] I. Reiß, A. Schleußinger, S. Schulz. *Bodensanierung durch Hochdruckextraktion*. Chem. unserer Zeit (1994); 28: 189-196
- [94] D. Kunert, C. Lütge, A. Schleußinger, S. Schulz. *Verfahrensoptimierung der Hochdruckextraktion zur Bodensanierung*. Chem.-Ing.-Tech. (1994); 66: 692-696
- [95] N. Dahmen, J. Schön, P. Schwab, H. Wilde, H. Schmieder. *Extraktive Abtrennung von Ölen aus Schleif- und Metallbearbeitungsrückständen mit überkritischen Fluiden*. KfK-Nachr. (1994); 26: 128-132
- [96] N. Dahmen, J. Schön, H. Schmieder. *Extraktive Abtrennung von Ölen aus Glas- und Metallbearbeitungsrückständen mit überkritischem Kohlendioxid*. Chem.-Ing.-Tech. (1995); 67: 1501-1504
- [97] D. Bradley. *Solvents get the big squeeze*. New Sci. (1994); 143(1937): 32-35
- [98] K. Zosel. *Praktische Anwendungen der Stofftrennung mit überkritischen Gasen*. Angew. Chem. (1978); 90: 748-755
- [99] S. N. Katz. *Decaffeinating Coffee*. Sci. Am. (1997); 276: 124
- [100] K. Zosel (Erfinder). *Verfahren zur Entcoffeinierung von Kaffee*. Patent, Offenlegungsschrift 2 005 293, Aktenzeichen: P 20 05 293.1, Anmeldetag: 05.02.1970, Offenlegungstag: 18.11.1971, Anmelder: Studiengesellschaft Kohle mbH (Mülheim)
- [101] O. Vitzthum, P. Hubert (Erfinder). *Verfahren zur Herstellung von coffeinfreiem schwarzem Tee mit vollem Aromagehalt*. Patent, Offenlegungsschrift 2 127 642, Aktenzeichen: P 21 27 642.6-41, Anmeldetag: 03.06.1971, Offenlegungstag: 04.01.1973, Anmelder: HAG AG (Bremen)
- [102] W. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert (Erfinder). *Entnicotinisierung von Tabak*. Patent, Offenlegungsschrift 2 043 537, Aktenzeichen: P 20 43 537.4, Anmeldetag: 02.09.1970, Offenlegungstag: 31.05.1972, Anmelder: HAG AG (Bremen)
- [103] W. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert (Erfinder). *Verfahren zur selektiven, Aroma erhaltenden Extraktion von Nikotin aus Tabak*. Patent, Offenlegungsschrift 2 142 205, Aktenzeichen: P 21 42 205.9, Anmeldetag: 23.08.1971, Offenlegungstag: 15.03.1973, Anmelder: HAG AG (Bremen)
- [104] O. Vitzthum, P. Hubert, W. Sirtl (Erfinder). *Verfahren zur Herstellung von Hopfenextrakten*. Patent, Offenlegungsschrift 2 127 618, Aktenzeichen: P 21 27 618.6-41, Anmeldetag: 03.06.1971, Auslegetag: 23.11.1972, Anmelder: HAG AG (Bremen)
- [105] O. Vitzthum, P. Hubert (Erfinder). *Verfahren zur Herstellung von Gewürzextrakten mit natürlicher Zusammensetzung*. Patent, Offenlegungsschrift 2 127 611, Aktenzeichen: P 21 27 611.9, Anmeldetag: 03.06.1971, Offenlegungstag: 14.12.1972, Anmelder: HAG AG (Bremen)
- [106] W. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert (Erfinder). *Verfahren zur Gewinnung von Aromabestandteile enthaltendem Kaffeeöl aus Röstkaffee*. Patent, Offenlegungsschrift 2 106 133, Aktenzeichen: P 21 06 133.6, Anmeldetag: 10.02.1971, Offenlegungstag: 31.08.1972, Anmelder: HAG AG (Bremen)
- [107] W. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert (Erfinder). *Herstellung von coffeinfreiem Kaffee-Extrakt*. Patent, Offenlegungsschrift 2 119 678, Aktenzeichen: P 21 19 678.1-41, Anmeldetag: 22.04.1971, Offenlegungstag: 15.02.1973, Anmelder: HAG AG (Bremen)

- [108] O. Vitzthum, P. Hubert (Erfinder). *Verfahren zur Gewinnung von Pflanzenfetten und -ölen*. Patent, Offenlegungsschrift 2 127 596, Aktenzeichen: P 21 27 596.7-41, Anmeldetag: 03.06.1971, Offenlegungstag: 21.12.1972, Anmelder: HAG AG (Bremen)
- [109] W. Roselius, O. Vitzthum, P. Hubert (Erfinder). *Verfahren zur Gewinnung von Kakaobutter*. Patent, Offenlegungsschrift 2 127 643, Aktenzeichen: P 21 27 643.7, Anmeldetag: 03.06.1971, Offenlegungstag: 04.01.1973, Anmelder: HAG AG (Bremen)
- [110] H. R. Christen, F. Vögtle. *Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung*, Band I. Frankfurt a. M.: Otto Salle Verlag + Verlag Sauerländer AG; (1988)
- [111] P. Sykes. *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Auflage. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; (1988)
- [112] H. Pommer. *Die Wittig-Reaktion in der industriellen Praxis*. Angew. Chem. (1977); 89: 437-443
- [113] M. Miyahara, M. Toyoda, K. Ushijima, N. Nose, Y. Saito. *Volatile Halogenated Hydrocarbons in Foods*. J. Agric. Food Chem. (1995); 43: 320-326
- [114] A. Chandra, M. G. Nair. *Supercritical Fluid Carbon Dioxide Extraction of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Carotene from Carrot (*Daucus carota* L.)*. Phytochem. Anal. (1997); 8: 244-246
- [115] F. Favati, J. W. King, J. P. Friedrich, K. Eskins. *Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Carotene and Lutein from Leaf Protein Concentrates*. J. Food Sci. (1988); 53: 1532-1536
- [116] A. R. Mangels, J. M. Holden, G. R. Beecher, M. R. Forman, E. Lanza. *Carotenoid content of fruits and vegetables: An evaluation of analytic data*. J. Am. Diet. Assoc. (1993); 93: 284-296
- [117] P. Manninen, J. Pakarinen, H. Kallio. *Large-Scale Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Supercritical Carbon Dioxide Countercurrent Extraction of Cloudberry Seed Oil*. J. Agric. Food Chem. (1997); 45: 2533-2538
- [118] R. M. Weathers, D. A. Beckholt, A. L. Lavella, N. D. Danielson. *Comparison of Acetals as in Situ Modifiers for the Supercritical Fluid Extraction of  $\beta$ -Carotene from Paprika with Carbon Dioxide*. J. Liq. Chrom. & Rel. Technol. (1999); 22: 241-252
- [119] P. J. Vega, M. O. Balaban, C. A. Sims, S. F. O'Keefe, J. A. Cornell. *Supercritical Carbon Dioxide Extraction Efficiency for Carotenes from Carrots by RSM*. J. Food Sci. (1996); 61: 757-765
- [120] R. Marsili, D. Callahan. *Comparison of a Liquid Solvent Extraction Technique and Supercritical Fluid Extraction for the Determination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Carotene in Vegetables*. J. Chromatogr. Sci. (1993); 31: 422-428
- [121] G. A. Spanos, H. Chen, S. J. Schwartz. *Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of  $\beta$ -Carotene from Sweet Potatoes*. J. Food Sci. (1993); 58: 817-820
- [122] E. Cadoni, M. R. De Giorni, E. Medda, G. Poma. *Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lycopene and  $\beta$ -carotene from ripe tomatoes*. Dyes and Pigments (2000); 44: 27-32
- [123] T. Baysal, S. Ersus, D. A. J. Starmans. *Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of  $\beta$ -Carotene and Lycopene from Tomato Paste Waste*. J. Agric. Food Chem. (2000); 48: 5507-5511
- [124] A. Marsal, P. J. Celma, J. Cot, M. Cequier. *Supercritical CO<sub>2</sub> extraction as a clean degreasing process in the leather industry*. J. Supercrit. Fluids (2000); 16: 217-223
- [125] H. Engelhardt, R. Krumbholz, P. Lembke (Erfinder). *Verfahren zum Gewinnen ungesättigter Fettsäuren*. Europäische Patentschrift, Patentnummer: EP 0 558 974 B1, Anmeldetag: 12. Feb. 1993, Anmeldenummer: 93102189.3, Patentinhaber: K. D. PHARMA GmbH (Bexbach)

- [126] V. Riha, G. Brunner. *Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide*. J. Supercrit. Fluids (2000); 17: 55-64
- [127] A. Dermaux, A. Medvedovici, M. Ksir, E. Van Hove, M. Talbi, P. Sandra. *Elucidation of the Triglycerides in Fish Oil by Packed-Column Supercritical Fluid Chromatography Fractionation Followed by Capillary Electrochromatography and Electrospray Mass Spectrometry*. J. Microcolumn Separations (1999); 11: 451-459
- [128] K. Otake, S. E. Webber, P. Munk, K. P. Johnston. *Swelling of Polystyrene Latex Particles in Water by High-Pressure Carbon Dioxide*. Langmuir (1997); 13: 3047-3051
- [129] P. D. Condo, S. R. Sumpter, M. L. Lee, K. P. Johnston. *Partition Coefficients and Polymer-Solute Interaction Parameters by Inverse Supercritical Fluid Chromatography*. Ind. Eng. Chem. Res. (1996); 35: 1115-1123
- [130] J.-J. Shim, K. P. Johnston. *Adjustable Solute Distribution between Polymers and Supercritical Fluids*. AIChE J. (1989); 35: 1097-1106
- [131] S. P. Newman, F. Morén, D. Pavia, F. Little, S. W. Clarke. *Deposition of Pressurized Suspension Aerosols Inhaled Through Extension Devices*. Am. Rev. Respir. Dis. (1981); 124: 317-320
- [132] M. Otsuka, N. Kaneniwa. *Effect of grinding on the crystallinity and chemical stability in the solid state of cephalothin sodium*. Int. J. Pharm. (1990); 62: 65-73
- [133] J. Hoo (Hrsg.). *Zum Schutz der Natur in: Around Dow – Special Commemorative Issue*. Midland: Dow Chemical Company (2000); 35-43
- [134] M. O. Balaban, S. Pekyardimci, J. S. Chen, A. Arreola, G. Zemel, M. R. Marshall. *Enzyme Inactivation by Pressurized Carbon Dioxide* in: M. Yalpani (Hrsg.). *Frontiers in Foods and Food Ingredients*, Volume 1: *Science for the Food Industry of the 21<sup>st</sup> Century – Biotechnology, Supercritical Fluids, Membranes and other Advanced Technologies for Low Calorie, Healthy Food Alternatives*. Mount Prospect: ATL Press, Inc.; (1993)
- [135] M. O. Balaban, A. G. Arreola, M. Marshall, A. Peplow, C. I. Wei, J. Cornell. *Inactivation of Pectinesterase in Orange Juice by Supercritical Carbon Dioxide*. J. Food Sci. (1991); 56: 743-750
- [136] D. D. Christianson, J. P. Friedrich, G. R. List et al.. *Supercritical Fluid Extraction of Dry-Milled Corn Germ with Carbon Dioxide*. J. Food Sci. (1984); 49: 229-232
- [137] B. Meyssami, M. O. Balaban, A. A. Teixeira. *Prediction of pH in Model Systems Pressurized with Carbon Dioxide*. Biotechnol. Prog. (1992); 8: 149-154
- [138] H.-M. Lin, E. T. Lin. *Inactivation of Microorganisms with Supercritical Fluids* in: M. Yalpani (Hrsg.). *Frontiers in Foods and Food Ingredients*, Volume 1: *Science for the Food Industry of the 21<sup>st</sup> Century – Biotechnology, Supercritical Fluids, Membranes and other Advanced Technologies for Low Calorie, Healthy Food Alternatives*. Mount Prospect: ATL Press, Inc.; (1993)
- [139] G. J. Haas, H. E. Prescott, E. Dudley, R. Dik, C. Hintlian, L. Keane. *Inactivation of Microorganisms by Carbon Dioxide under Pressure*. J. Food Safety (1989); 9: 253-265
- [140] C. I. Wei, M. O. Balaban, S. Y. Fernando, A. J. Peplow. *Bacterial Effect of High Pressure CO<sub>2</sub> Treatment on Foods Spiked with Listeria or Salmonella*. J. Food Protection (1991); 54: 189-193
- [141] A. Wesch, N. Dahmen, K. H. Ebert. *Measuring the Static Dielectric Constants of Pure Carbon Dioxide and Carbon Dioxide Mixed with Ethanol and Toluene at Elevated Pressures*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1996); 100: 1368-1371

- [142] B. H. Hutton, J. M. Perera, F. Grieser, G. W. Stevens. *Investigation of AOT reverse microemulsions in supercritical carbon dioxide*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects (1999); 146: 227-241
- [143] H. B. Wright, M. B. Moore. *Reactions of Alkyl Amines with Carbon Dioxide*. J. Am. Chem. Soc. (1948); 70: 3865-3866
- [144] E. A. Werner. *The Constitution of Carbamides. Part XI. The Mechanism of the Synthesis of Urea from Ammonium Carbamate. The Preparation of certain Mixed Tri-substituted Carbamates and Dithiocarbamates*. J. Chem. Soc. (1920); 117: 1046-1047
- [145] W. Leitner. *Reactions in Supercritical Carbon Dioxide (scCO<sub>2</sub>)*. Top. Curr. Chem. (1999); 206: 107-132
- [146] L. Struyter. *Biochemie*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag GmbH; (1991)
- [147] S. Kamat, G. Critchley, E. J. Beckman, A. J. Russell. *Biocatalytic Synthesis of Acrylates in Organic Solvents and Supercritical Fluids: III. Does Carbon Dioxide Covalently Modify Enzymes?*. Biotechnol. Bioeng. (1995); 46: 610-620
- [148] G. H. Lorimer, H. M. Miziorko. *Carbamate Formation on the  $\epsilon$ -Amino Group of a Lysyl Residue as the Basis for the Activation of Ribulosebisphosphate Carboxylase by CO<sub>2</sub> and Mg<sup>2+</sup>*. Biochemistry (1980); 19: 5321-5328
- [149] G. H. Lorimer, M. R. Badger, T. J. Andrews. *The Activation of Ribulose-1,5-bisphosphate Carboxylase by Carbon Dioxide and Magnesium Ions. Equilibria, Kinetics, a Suggested Mechanism, and Physiological Implications*. Biochemistry (1976); 15: 529-536
- [150] W. Leitner. *The coordination chemistry of carbon dioxide and its relevance for catalysis : a critical survey*. Coord. Chem. Rev. (1996); 153: 257-284
- [151] M. D. Luque de Castro, M. T. Tena. *Strategies for supercritical fluid extraction of polar and ionic Compounds*. Trends Anal. Chem. (1996); 15: 32-37
- [152] T. Moriyoshi, T. Kita, Y. Uosaki. *Static Relative Permittivity of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide up to 30 MPa*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1993); 97: 589-596
- [153] A. Michels, L. Kleerekoper. *Measurements on the Dielectric Constant of CO<sub>2</sub> at 25 °C, 50 °C and 100 °C up to 1700 Atmospheres*. Physica (1939); 6: 586-590
- [154] S. B. Hawthorne, D. J. Miller. *Extraction and Recovery of Organic Pollutants from Environmental Solids and Tenax-GC Using Supercritical CO<sub>2</sub>*. J. Chromatogr. Sci. (1986); 24: 258-264
- [155] F. J. Dreyhaupt (Hrsg.). *VDI-Lexikon Umwelttechnik*. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH; (1994)
- [156] V. Roškar, R. A. Dombro, G. A. Prentice, C. R. Westgate, M. A. McHugh. *Comparison of the dielectric behavior of mixtures of methanol with carbon dioxide and ethane in the mixture-critical and liquid regions*. Fluid Phase Equilibria (1992); 77: 241-259
- [157] J. M. Levy, E. Storozynsky, M. Ashraf-Khorassani. *Use of Modifiers in Supercritical Fluid Extraction* in: F. V. Bright, M. E. P. McNally (Hrsg.). *Supercritical Fluid Technology – Theoretical and Applied Approaches to Analytical Chemistry*, ACS Symp. Ser. 488. Washington: American Chemical Society; (1992)
- [158] S. B. Hawthorne, J. J. Langenfeld, D. J. Miller, M. D. Burford. *Comparison of Supercritical CHClF<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> for the Extraction of Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Anal. Chem. (1992); 64: 1614-1622
- [159] M. Kane, J. R. Dean, S. M. Hitchen, C. J. Dowle, R. L. Tranter. *Extraction of Surfactants From Aqueous Media by Supercritical Fluid Extraction*. Analyst (1995); 120: 355-359

- [160] S. L. Cleland, L. K. Olson, J. A. Caruso, J. M. Carey. *Optimization of Arsenic Supercritical Fluid Extraction with Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. J. Anal. At. Spectrom. (1994); 9: 975-979
- [161] T. Paschke, S. B. Hawthorne, D. J. Miller. *Supercritical fluid extraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel exhaust particulate matter*. J. Chromatogr. (1992); 609: 333-340
- [162] N. Alexandrou, J. Pawliszyn. *Supercritical Fluid Extraction for the Rapid Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans in Municipal Incinerator Fly Ash*. Anal. Chem. (1989); 61: 2770-2776
- [163] S. S. T. Ting, S. J. Macnaughton, D. L. Tomasko, N. R. Foster. *Solubility of Naproxen in Supercritical Carbon Dioxide with and without Cosolvents*. Ind. Eng. Chem. Res. (1993); 32: 1471-1481
- [164] K. M. Dooley, D. Ghonasgi, F. C. Knopf, R. P. Gambrell. *Supercritical CO<sub>2</sub>-Cosolvent Extraction of Contaminated Soils and Sediments*. Environ. Prog. (1990); 9: 197-203
- [165] J. J. Langenfeld, S. B. Hawthorne, D. J. Miller, J. Pawliszyn. *Role of Modifiers for Analytical-Scale Supercritical Fluid Extraction of Environmental Samples*. Anal. Chem. (1994); 66: 909-916
- [166] J. A. Field, D. J. Miller, T. M. Field, S. B. Hawthorne, W. Giger. *Quantitative Determination of Sulfonated Aliphatic and Aromatic Surfactants in Sewage Sludge by Ion-Pair / Supercritical Fluid Extraction and Derivatization Gas Chromatography / Mass Spectrometry*. Anal. Chem. (1992); 64: 3161-3167
- [167] M. T. Tena, M. D. Luque de Castro, M. Valcárcel. *Improved Supercritical Fluid Extraction of Sulphonamides*. Chromatographia (1995); 40: 197-203
- [168] J. Wang, W. D. Marshall. *Recovery of Metals from Aqueous Media by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide*. Anal. Chem. (1994); 66: 1658-1663
- [169] M. M. Jimenez-Carmona, M. T. Tena, M. D. Luque de Castro. *Ion-pair-supercritical fluid extraction of clenbuterol from food samples*. J. Chromatogr. A (1995); 711: 269-276
- [170] S. A. Cretté, J. M. DeSimone. *Neueste Anwendungen von komprimiertem Kohlendioxid*. Nachr. Chem. (2001); 49: 462-466
- [171] E. K. Wilson. *Materials Made Under Pressure*. Chem. Eng. News (2000); 78: 34-36
- [172] S. L. Wells, J. M. DeSimone. *Die CO<sub>2</sub>-Technologie: ein wichtiges Instrument für die Lösung von Umweltproblemen*. Angew. Chem. (2001); 113: 534-544
- [173] J. W. Hills, H. H. Hill, T. Maeda. *Simultaneous Supercritical Fluid Derivatization and Extraction*. Anal. Chem. (1991); 63: 2152-2155
- [174] R. Hillmann, K. Bachmann. *On-Line Supercritical Fluid Derivatization and Extraction – Capillary Gas Chromatography of Polar Compounds*. J. High Resolut. Chromatogr. (1994); 17: 350-352
- [175] S. B. Hawthorne, D. J. Miller, D. E. Nivens, D. C. White. *Supercritical Fluid Extraction of Polar Analytes Using in Situ Chemical Derivatization*. Anal. Chem. (1992); 64: 405-412
- [176] M. Y. Croft, E. J. Murby, R. J. Wells. *Simultaneous Extraction and Methylation of Chlorophenoxyacetic Acids from Aqueous Solution Using Supercritical Carbon Dioxide as a Phase Transfer Solvent*. Anal. Chem. (1994); 66: 4459-4465
- [177] C. M. Wai, Y. Lin, R. Brauer, S. Wang. *Supercritical Fluid Extraction of Organic and Inorganic Mercury from Solid Materials*. Talanta (1993); 40: 1325-1330

- [178] J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause. *Propylene Hydroformylation in Supercritical Carbon Dioxide*. *Organometallics* (1991); 10: 1350-1355
- [179] Y. Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz, W. F. Beckert. *Determination of Organotin Compounds in Environmental Samples by Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography with Atomic Emission Detection*. *J. High Resolut. Chromatogr.* (1993); 16: 106-112
- [180] Y. Cai, R. Alzaga, J. M. Bayona. *In Situ Derivatization and Supercritical Fluid Extraction for the Simultaneous Determination of Butyltin and Phenyltin Compounds in Sediment*. *Anal. Chem.* (1994); 66: 1161-1167
- [181] R. Alzaga, J. M. Bayona. *Supercritical fluid extraction of tributyltin and its degradation products from seawater via liquid-solid phase extraction*. *J. Chromatogr. A* (1993); 655: 51-56
- [182] B. W. Wenclawiak, M. Krah. *Reactive supercritical fluid extraction and chromatography of arsenic species*. *Fresenius J. Anal. Chem.* (1995); 351: 134-138
- [183] K. E. Laintz, J.-J. Yu, C. M. Wai. *Separation of Metal Ions with Sodium Bis (trifluoroethyl)-dithiocarbamate Chelation and Supercritical Fluid Chromatography*. *Anal. Chem.* (1992); 64: 311-315
- [184] Y. Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz. *Off-Line Complexation/Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography with Atomic Emission Detection for the Determination and Speciation of Organotin Compounds in Soils and Sediments*. *Anal. Chem.* (1994); 66: 3788-3796
- [185] Y. K. Chau, F. Yang, M. Brown. *Supercritical fluid extraction of butyltin compounds from sediment*. *Anal. Chim. Acta* (1995); 304: 85-89
- [186] Y. Liu, V. Lopez-Avila, M. Alcaraz, W. F. Beckert, E. M. Heithmar. *Determination of Metals in Solid Samples by Complexation – Supercritical Fluid Extraction and Gas Chromatography – Atomic Emission Detection*. *J. Chromatogr. Sci.* (1993); 31: 310-316
- [187] K. E. Laintz, C. M. Wai, C. R. Yonker, R. D. Smith. *Extraction of Metal Ions from Liquid and Solid Materials by Supercritical Carbon Dioxide*. *Anal. Chem.* (1992); 64: 2875-2878
- [188] Y. Lin, R. D. Brauer, K. E. Laintz, C. M. Wai. *Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides and Actinides from Solid Materials with a Fluorinated  $\beta$ -Diketone*. *Anal. Chem.* (1993); 65: 2549-2551
- [189] A. F. Lagalante, B. N. Hansen, T. J. Bruno, R. E. Sievers. *Solubilities of Copper(II) and Chromium(III)  $\beta$ -Diketonates in Supercritical Carbon Dioxide*. *Inorg. Chem.* (1995); 34: 5781-5785
- [190] A. V. Yazdi, C. Lepilleur, E. J. Singley et al.. *Highly Carbon Dioxide Soluble Surfactants, Dispersants and Chelating Agents*. *Fluid Phase Equilibria* (1996); 117: 297-303
- [191] A. V. Yazdi, E. J. Beckman. *Design of Highly CO<sub>2</sub>-Soluble Chelating Agents. 2. Effect of Chelate Structure and Process Parameters on Extraction Efficiency*. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1997); 36: 2368-2374
- [192] A. V. Yazdi, E. J. Beckman. *Design, Synthesis, and Evaluation of Novel, Highly CO<sub>2</sub>-Soluble Chelating Agents for Removal of Metals*. *Ind. Eng. Chem. Res.* (1996); 35: 3644-3652
- [193] A. V. Yazdi, E. J. Beckman. *Design of highly CO<sub>2</sub>-soluble chelating agents for carbon dioxide extraction of heavy metals*. *J. Mater. Res.* (1995); 10: 530-537
- [194] S. Wang, S. Elshani, C. M. Wai. *Selective Extraction of Mercury with Ionizable Crown Ethers in Supercritical Carbon Dioxide*. *Anal. Chem.* (1995); 67: 919-923
- [195] K. P. Johnston, K. L. Harrison, M. J. Clarke et al.. *Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions: An Environment for Hydrophiles Including Proteins*. *Science* (1996); 271: 624-626

- [196] M. J. Clarke, K. L. Harrison, K. P. Johnston, S. M. Howdle. *Water in Supercritical Carbon Dioxide Microemulsions: Spectroscopic Investigation of a New Environment for Aqueous Inorganic Chemistry*. J. Am. Chem. Soc. (1997); 119: 6399-6406
- [197] M. Z. Yates, D. L. Apodaca, M. L. Campbell, E. R. Birnbaum, T. M. McCleskey. *Metal extractions using water in carbon dioxide microemulsions*. Chem. Comm. (2001); 25-26
- [198] D. E. Fremgen, E. S. Smotkin, R. E. Gerald, R. J. Klingler, J. W. Rathke. *Microemulsions of water in supercritical carbon dioxide: an in-situ NMR investigation of micelle formation and structure*. J. Supercrit. Fluids (2001); 19: 287-298
- [199] M. Ji, X. Chen, C. M. Wai, J. L. Fulton. *Synthesizing and Dispersing Silver Nanoparticles in a Water-in-Supercritical Carbon Dioxide Microemulsion*. J. Am. Chem. Soc. (1999); 121: 2631-2632
- [200] H. Ohde, J. M. Rodriguez, X.-R. Ye, C. M. Wai. *Synthesizing silver halide nanoparticles in supercritical carbon dioxide utilizing a water-in-CO<sub>2</sub> microemulsion*. Chem. Commun. (2000); 2353-2354
- [201] T. A. Hoefling, R. M. Enick, E. J. Beckman. *Microemulsions in Near-Critical and Supercritical CO<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. (1991); 95: 7127-7129
- [202] M. M. Jiménez-Carmona, M. D. Luque de Castro. *Reverse-micelle formation : a strategy for enhancing CO<sub>2</sub>-supercritical fluid extraction of polar analytes*. Anal. Chim. Acta (1998); 358: 1-4
- [203] M. M. Jiménez-Carmona, M. D. Luque de Castro. *Reverse Micelle Formation for Acceleration of the Supercritical Fluid Extraction of Cholesterol from Food Samples*. Anal. Chem. (1998); 70: 2100-2103
- [204] M. P. Pileni. *Feature Article: Reverse Micelles as Microreactors*. J. Phys. Chem. (1993); 97: 6961-6973
- [205] R. Wiebe, V. L. Gaddy. *Vapor Phase Composition of Carbon Dioxide-Water Mixtures at Various Temperatures and at Pressures to 700 Atmospheres*. J. Am. Chem. Soc. (1941); 63: 475-477
- [206] R. Wiebe. *The Binary System Carbon Dioxide-Water under Pressure*. Chem. Rev. (1941); 29: 475-481
- [207] T. W. Randolph (Inventor). *Chemical Reactions in Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions and Control Thereof*. United States Patent, Patent Number: 5 814 678, Date of Patent: 29. Sep. 1998, Application Number: 792 517, Assignee: University Technology Corp. (Boulder)
- [208] P. E. Zinsli. *Inhomogeneous Interior of Aerosol OT Microemulsions Probed by Fluorescence and Polarization Decay*. J. Phys. Chem. (1979); 83: 3223-3231
- [209] K. A. Consani, R. D. Smith. *Observations on the Solubility of Surfactants and Related Molecules in Carbon Dioxide at 50 °C*. J. Supercrit. Fluids (1990); 3: 51-65
- [210] E. L. V. Goetheer, M. A. G. Vorstman, J. T. F. Keurentjes. *Opportunities for Process Intensification using Reverse Micelles in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide*. Chem. Eng. Sci. (1999); 54: 1589-1596
- [211] G. G. Yee, J. L. Fulton, R. D. Smith. *Aggregation of Polyethylene Glycol Dodecyl Ethers in Supercritical Carbon Dioxide and Ethane*. Langmuir (1992); 8: 377-384
- [212] R. D. Smith, C. R. Yonker, J. L. Fulton, J. M. Tingey. *Organized Molecular Assemblies in Supercritical Fluids; Metal Ion Chelates and Reverse Micelles*. J. Supercrit. Fluids (1988); 1: 7-14



- [213] T. Ihara, N. Suzuki, T. Maeda, K. Sagara, T. Hobo. *Extraction of Water-Soluble Vitamins from Pharmaceutical Preparations Using AOT (Sodium Di-2-ethylhexyl Sulfosuccinate)/Pentane Reversed Micelles*. Chem. Pharm. Bull. (1995); 43: 626-630
- [214] G. J. McFann, K. P. Johnston, S. M. Howdle. *Solubilization in Nonionic Reverse Micelles in Carbon Dioxide*. AIChE J. (1994); 40: 543-555
- [215] J. A. Hyatt. *Liquid and Supercritical Carbon Dioxide as Organic Solvents*. J. Org. Chem. (1984); 49: 5097-5101
- [216] T. A. Hoefling, R. R. Beitle, R. M. Enick, E. J. Beckman. *Design and Synthesis of Highly CO<sub>2</sub>-Soluble Surfactants and Chelating Agents*. Fluid Phase Equilibria (1993); 83: 203-212
- [217] J. M. DeSimone, E. E. Maury, Y. Z. Menceloglu, J. B. McClain, T. J. Romack, J. R. Combes. *Dispersion Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide*. Science (1994); 265: 356-359
- [218] J. M. DeSimone, E. E. Maury, J. R. Combes, Y. Z. Menceloglu. *Heterogeneous Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide Continuous Phases*. Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng. (1993); 68: 41-42
- [219] M. P. Heitz, C. Carlier, J. deGrazia et al.. *Water Core within Perfluoropolyether-Based Microemulsions Formed in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Phys. Chem. B (1997); 101: 6707-6714
- [220] D. A. Newman, T. A. Hoefling, R. R. Beitle, E. J. Beckman, R. M. Enick. *Phase Behavior of Fluoroether-Functional Amphiphiles in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Supercrit. Fluids (1993); 6: 205-210
- [221] T. A. Hoefling, D. A. Newman, R. M. Enick, E. J. Beckman. *Effect of Structure on the Cloud-Point Curves of Silicone-Based Amphiphiles in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Supercrit. Fluids (1993); 6: 165-171
- [222] A. Dardin, J. M. DeSimone, E. T. Samulski. *Fluorocarbons Dissolved in Supercritical Carbon Dioxide. NMR Evidence for Specific Solute-Solvent Interactions*. J. Phys. Chem. B (1998); 102: 1775-1780
- [223] J. C. Meredith, K. P. Johnston, J. M. Seminario, S. G. Kazarian, C. A. Eckert. *Supplementary Tables for Quantitative Equilibrium Constants Between CO<sub>2</sub> and Lewis Bases from FTIR Spectroscopy*. J. Phys. Chem. (1996); 100: 10837-10839
- [224] E. J. Beckman, E. G. Ghenciu, N. T. Becker, L. M. Steele. *Extraction of Proteins into Carbon Dioxide*. PCT Int. Appl. WO 9718234 A2 22 May 1997, Application: WO 96-US18168 13 Nov 1996, Priority: US 95-558068 13 Nov 1995
- [225] D. Sianesi, A. Pasetti, R. Fontanelli, G. C. Bernardi, G. Caporiccio. *Perfluoropolyethers by Photooxidation of Fluoroolefins*. Chim. Ind. (1973); 55: 208-221
- [226] G. Caporiccio, F. Burzio, G. Carniselli, V. Biancardi. *Some Physicochemical Properties of Perfluoropolyether Surfactants*. J. Colloid Interface Sci. (1984); 98: 202-209
- [227] G. Martini, M. F. Ottavini, S. Ristori, D. Lenti, A. Sanguineti. *Aggregation of Perfluorinated Polymers in Aqueous Solution Studied by ESR*. Colloids Surf. (1990); 45: 177-184
- [228] S. Ristori, E. Ottomani, G. Martini. *ESR Probes for the Study of the Aggregational Behavior of Perfluoropolyether Surfactants and of the Physical Status of Interlamellar Water. 1. Cu(II) Probe*. J. Phys. Chem. (1995); 99: 9876-9881
- [229] S. Ristori, E. Ottomani, M. Romanelli, G. Martini. *ESR Probes for the Study of the Aggregational Behavior of Perfluoropolyether Surfactants and of the Physical Status of Interlamellar Water. 2. Mn(II) Probe*. J. Phys. Chem. (1995); 99: 17886-17890

- [230] A. Chittofrati, D. Lenti, A. Sanguineti et al.. *Perfluoropolyether microemulsions*. Progr. Colloid Polym. Sci. (1989); 79: 218-225
- [231] M. D'Angelo, G. Martini, G. Onori, S. Ristori, A. Santucci. *Infrared Investigation of the Water Structure in Perfluoropolyether/Water System*. J. Phys. Chem. (1995); 99: 1120-1123
- [232] S. Ristori, C. Maggiulli, J. Appell, G. Marchionni, G. Martini. *Magnetic Resonance Characterization of Betaine Micelles and Betaine-Perfluoropolyether Mixed Vesicles*. J. Phys. Chem. B (1997); 101: 4155-4165
- [233] K. L. Harrison, K. P. Johnston, I. C. Sanchez. *Effect of Surfactants on the Interfacial Tension between Supercritical Carbon Dioxide and Polyethylene Glycol*. Langmuir (1996); 12: 2637-2644
- [234] R. G. Zielinski, S. R. Kline, E. W. Kaler, N. Rosov. *A Small-Angle Neutron Scattering Study of Water in Carbon Dioxide Microemulsions*. Langmuir (1997); 13: 3934-3937
- [235] C. T. Lee, K. P. Johnston, H. J. Dai, H. D. Cochran, Y. B. Melnichenko, G. D. Wignall. *Drop-let Interactions in Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions Near the Critical Point: A Small-Angle Neutron Scattering Study*. J. Phys. Chem. B (2001); 105: 3540-3548
- [236] C. T. Lee, P. Bhargava, K. P. Johnston. *Percolation in Concentrated Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions*. J. Phys. Chem. B (2000); 104: 4448-4456
- [237] C. T. Lee, P. A. Psathas, K. J. Ziegler et al.. *Formation of Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions with a Cationic Surfactant: A Small-Angle Neutron Scattering Study*. J. Phys. Chem. B (2000); 104: 11094-11102
- [238] J. L. Fulton, D. M. Pfund, J. B. McClain et al.. *Aggregation of Amphiphilic Molecules in Supercritical Carbon Dioxide : A Small Angle X-ray Scattering Study*. Langmuir (1995); 11: 4241-4249
- [239] S. R. P. da Rocha, P. A. Psathas, E. Klein, K. P. Johnston. *Concentrated CO<sub>2</sub>-in-Water Emulsions with Nonionic Polymeric Surfactants*. J. Colloid Interface Sci. (2002); 239: 241-253
- [240] R. Fink, E. J. Beckman. *Phase behavior of siloxane-based amphiphiles in supercritical carbon dioxide*. J. Supercrit. Fluids (2000); 18: 101-110
- [241] R. Fink, D. Hancu, R. Valentine, E. J. Beckman. *Toward the Development of "CO<sub>2</sub>philic" Hydrocarbons. I. Use of Side-Chain Functionalization to Lower the Miscibility Pressure of Polydimethylsiloxanes in CO<sub>2</sub>*. J. Phys. Chem. B (1999); 103: 6441-6444
- [242] J. Eastoe, B. M. H. Cazelles, D. C. Steytler et al.. *Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions Studied by Small-Angle Neutron Scattering*. Langmuir (1997); 13: 6980-6984
- [243] A. Downer, J. Eastoe, A. R. Pitt, E. A. Simister, J. Penfold. *Effects of Hydrophobic Chain Structure on Adsorption of Fluorocarbon Surfactants with either CF<sub>3</sub>- or H-CF<sub>2</sub>- Terminal Groups*. Langmuir (1999); 15: 7591-7599
- [244] J. Eastoe, A. M. Downer, A. Paul, D. C. Steytler, E. Rumsey. *Adsorption of fluoro surfactants at air-water and water-carbon dioxide interfaces*. Progr. Colloid Polym. Sci. (2000); 115: 214-221
- [245] G. S. Buckley, A. S. Rodgers. *An Electrostatic Approach to Heats of Formation and Dipole Moments: Chlorine- and Fluorine-Substituted Alkanes*. J. Phys. Chem. (1983); 87: 126-130
- [246] Z.-T. Liu, C. Erkey. *Water in Carbon Dioxide Microemulsions with Fluorinated Analogues of AOT*. Langmuir (2001); 17: 274-277
- [247] J. Eastoe, A. Paul, S. Nave et al.. *Micellization of Hydrocarbon Surfactants in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Am. Chem. Soc. (2001); 123: 988-989

- [248] K. Harrison, J. Goveas, K. P. Johnston, E. A. O'Rear. *Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions with a Fluorocarbon-Hydrocarbon Hybrid Surfactant*. Langmuir (1994); 10: 3536-3541
- [249] J. Eastoe, Z. Bayazit, S. Martel, D. C. Steytler, R. K. Heenan. *Droplet Structure in a Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsion*. Langmuir (1996); 12: 1423-1424
- [250] T. Sarbu, T. Styranec, E. J. Beckman. *Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO<sub>2</sub> down to low pressures*. Nature (2000); 405: 165-168
- [251] W. Leitner. *Designed to dissolve*. Nature (2000); 405: 129-130
- [252] S. G. Kazarian, M. F. Vincent, F. V. Bright, C. L. Liotta, C. A. Eckert. *Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers*. J. Am. Chem. Soc. (1996); 118: 1729-1736
- [253] E. J. Beckman. *Carbon Dioxide Extraction of Biomolecules*. Science (1996); 271: 613-614
- [254] G. C. Irvin, V. T. John. *Materials Synthesis Via Water-in-Dense CO<sub>2</sub> Microemulsions: A Novel Reaction Medium*. NOBCCHE (1998); 25: 59-67
- [255] M. A. Kane, G. A. Baker, S. Pandey, F. V. Bright. *Performance of Cholesterol Oxidase Sequestered within Reverse Micelles Formed in Supercritical Carbon Dioxide*. Langmuir (2000); 16: 4901-4905
- [256] J. D. Holmes, D. C. Steytler, G. D. Rees, B. H. Robinson. *Bioconversions in a Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsion*. Langmuir (1998); 14: 6371-6376
- [257] T. T. Franco, A. Marty, J. S. Condoret. *Protein Solubilization in Reverse Micelles Using Supercritical CO<sub>2</sub>*. Ciênc. Tecnol. Aliment. (1994); 14: 17-28
- [258] E. G. Ghenciu, A. J. Russell, E. J. Beckman, L. Steele, N. T. Becker. *Solubilization of Subtilisin in CO<sub>2</sub> Using Fluoroether-Functional Amphiphiles*. Biotechnol. Bioeng. (1998); 58: 572-580
- [259] J. McHardy, S. P. Sawan (Hrsg.). *Supercritical Fluid Cleaning – Fundamentals, Technology and Applications*. Westwood: Noyes Publications; (1998)
- [260] S. H. Jureller, J. L. Kerschner, M. Bae-Lee et al. (Inventors). *Dry Cleaning System Using Densified Carbon Dioxide and a Surfactant Adjunct*. United States Patent, Patent Number: 5 683 977, Date of Patent: 04. Nov. 1997, Application Number: 399 318, Assignee: Lever Brothers Company, Division of Conopco, Inc. (New York)
- [261] J. M. DeSimone, T. Romack, D. E. Betts, J. B. McClain (Inventors). *Cleaning Process Using Carbon Dioxide as a Solvent and Employing Molecularly Engineered Surfactants*. United States Patent, Patent Number: 5 783 082, Date of Patent: 21. Jul. 1998, Application Number: 553 082, Assignee: University of North Carolina (Chapel Hill)
- [262] P. Gwynne. *Carbon Dioxide: A Greener Way To Process Biomolecules*. R & D Mag. (1996); 38: 27-30
- [263] G. Kaupp. *Reaktionen in überkritischem Kohlendioxid*. Angew. Chem. (1994); 106: 1519-1522
- [264] C. Reichardt. *Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie*. W. Foerst, H. Grunewald (Hrsg.). Chemische Taschenbücher, Band 4. Weinheim: Verlag Chemie; (1969)
- [265] M. E. Paulaitis, G. C. Alexander. *Reactions in supercritical fluids. A case study of the thermodynamic solvent effects on a Diels-Alder reaction in supercritical carbon dioxide*. Pure Appl. Chem. (1987); 59: 61-68
- [266] S. Kim, K. P. Johnston. *Adjustment of the Selectivity of a Diels-Alder Reaction Network Using Supercritical Fluids*. Chem. Eng. Comm. (1988); 63: 49-59

- [267] Y. Ikushima, S. Ito, T. Asano et al.. *A Diels-Alder Reaction in Supercritical Carbon Dioxide Medium*. J. Chem. Eng. Jpn. (1990); 23: 96-98
- [268] Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai. *High-Pressure Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of the Diels-Alder Reaction of Isoprene and Maleic Anhydride in Supercritical Carbon Dioxide*. Bull. Chem. Soc. Jpn. (1991); 64: 282-284
- [269] N. S. Isaacs, N. Keating. *The Rates of a Diels-Alder Reaction in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992); 876-877
- [270] Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai. *Supercritical Carbon Dioxide as Reaction Medium: Examination of Its Solvent Effects in the Near-Critical Region*. J. Phys. Chem. (1992); 96: 2293-2297
- [271] R. D. Weinstein, A. R. Renslo, R. L. Danheiser, J. G. Harris, J. W. Tester. *Kinetic Correlation of Diels-Alder Reactions in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Phys. Chem. (1996); 100: 12337-12341
- [272] A. A. Clifford, K. Pople, W. J. Gaskill, K. D. Bartle, C. M. Rayner. *Reaction control and potential tuning in a supercritical fluid*. Chem. Commun. (1997); 595-596
- [273] J. M. DeSimone, Z. Guan, C. S. Elsbernd. *Synthesis of Fluoropolymers in Supercritical Carbon Dioxide*. Science (1992); 257: 945-947
- [274] Z. Guan, J. R. Combes, Y. Z. Menceloglu, J. M. DeSimone. *Homogeneous Free Radical Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide: 2. Thermal Decomposition of 2,2'-Azobis(isobutyronitrile)*. Macromolecules (1993); 26: 2663-2669
- [275] Y.-P. Sun, H. W. Rollins, K. J. Simmons. *Properties of Supercritical Fluids and Effects on Polymerization Reactions and Material Processing*. Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. (1997); 38: 448-449
- [276] H. Hori, C. Six, W. Leitner. *Rhodium-Catalyzed Phenylacetylene Polymerization in Compressed Carbon Dioxide*. Macromolecules (1999); 32: 3178-3182
- [277] C. E. Bunker, H. W. Rollins, J. R. Gord, Y.-P. Sun. *Efficient Photodimerization Reaction of Anthracene in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Org. Chem. (1997); 62: 7324-7329
- [278] C. B. Roberts, J. E. Chateaufneuf, J. F. Brennecke. *Unique Pressure Effects on the Absolute Kinetics of Triplet Benzophenone Photoreduction in Supercritical CO<sub>2</sub>*. J. Am. Chem. Soc. (1992); 114: 8455-8463
- [279] Q. Ji, C. R. Lloyd, E. M. Eyring, R. van Eldik. *Probing the Solvation Properties of Liquid versus Supercritical Fluids with Laser Flash Photolysis of W(CO)<sub>6</sub> in the Presence of 2,2'-Bipyridine*. J. Phys. Chem. A (1997); 101: 243-247
- [280] Q. Ji, E. M. Eyring, R. van Eldik, K. B. Reddy, S. R. Goates, M. L. Lee. *New optical cell design for laser flash photolysis studies in supercritical fluids*. Rev. Sci. Instrum. (1995); 66: 222-226
- [281] D. R. Worrall, F. Wilkinson. *Photochemistry in modified supercritical carbon dioxide*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1996); 92: 1467-1471
- [282] L. Zhou, C. Erkey, A. Akgerman. *Catalytic Oxidation of Toluene and Tetralin in Supercritical Carbon Dioxide*. AIChE J. (1995); 41: 2122-2130
- [283] A. Bertucco, P. Canu, L. Levetta, A. G. Zwahlen. *Catalytic Hydrogenation in Supercritical CO<sub>2</sub>: Kinetic Measurements in a Gradientless Internal-Recycle Reactor*. Ind. Eng. Chem. Res. (1997); 36: 2626-2633
- [284] O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker. *Sol-gel derived hybrid materials as heterogeneous catalysts for the synthesis of N, N-dimethylformamide from supercritical carbon dioxide*. Chem. Commun. (1996); 1497-1498

- [285] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori. *Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids*. Science (1995); 269: 1065-1069
- [286] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori. *Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids*. Chem. Rev. (1999); 99: 475-493
- [287] Y. Guo, A. Akgerman. *Hydroformylation of Propylene in Supercritical Carbon Dioxide*. Ind. Eng. Chem. Res. (1997); 36: 4581-4585
- [288] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori. *Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide*. Nature (1994); 368: 231-233
- [289] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori. *Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids: Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide to Formic Acid, Alkyl Formates, and Formamides*. J. Am. Chem. Soc. (1996); 118: 344-355
- [290] I. Bach, D. J. Cole-Hamilton. *Hydroformylation of hex-1-ene in supercritical carbon dioxide catalysed by rhodium trialkylphosphine complexes*. Chem. Commun. (1998); 1463-1464
- [291] M. J. Burk, S. Feng, M. F. Gross, W. Tumas. *Asymmetric Catalytic Hydrogenation Reactions in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Am. Chem. Soc. (1995); 117: 8277-8278
- [292] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner. *Perfluoralkylsubstituierte Arylphosphane als Liganden für die homogene Katalyse in überkritischem Kohlendioxid*. Angew. Chem. (1997); 109: 1699-1701
- [293] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz. *Iridium-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Imines in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Am. Chem. Soc. (1999); 121: 6421-6429
- [294] G. Francio, W. Leitner. *Highly regio- and enantio-selective rhodium-catalysed asymmetric hydroformylation without organic solvents*. Chem. Commun. (1999); 1663-1554
- [295] J. D. Holmes, P. A. Bhargava, B. A. Korgel, K. P. Johnston. *Synthesis of Cadmium Sulfide Q Particles in Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions*. Langmuir (1999); 15: 6613-6615
- [296] G. B. Jacobson, C. T. Lee, K. P. Johnston. *Organic Synthesis in Water/Carbon Dioxide Microemulsions*. J. Org. Chem. (1999); 64: 1201-1206
- [297] G. B. Jacobson, C. T. Lee, S. R. P. daRocha, K. P. Johnston. *Organic Synthesis in Water/Carbon Dioxide Emulsions*. J. Org. Chem. (1999); 64: 1207-1210
- [298] M. L. O'Neill, M. Z. Yates, K. P. Johnston, C. D. Smith, S. P. Wilkinson. *Dispersion Polymerization in Supercritical CO<sub>2</sub> with a Siloxane-Based Macromonomer: I. The Particle Growth Regime*. Macromolecules (1998); 31: 2838-2847
- [299] F. A. Adamsky, E. J. Beckman. *Inverse Emulsion Polymerization of Acrylamide in Supercritical Carbon Dioxide*. Macromolecules (1994); 27: 312-314
- [300] A. J. Mesiano, E. J. Beckman, A. J. Russell. *Supercritical Biocatalysis*. Chem. Rev. (1999); 99: 623-633
- [301] Y. Ikushima. *Supercritical Fluids: an interesting medium for chemical and biochemical processes*. Adv. Colloid Interface Sci. (1997); 71-72: 259-280
- [302] Y. Ikushima. *Supercritical fluids as media for chemical and biochemical reactions*. Recent Res. Devel. in Chemical Engg. (1997); 1: 49-57
- [303] T. W. Randolph, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz, C. R. Wilke. *Enzymatic Catalysis in a Supercritical Fluid*. Biotechnol. Lett. (1985); 7: 325-328
- [304] D. A. Hammond, M. Karel, A. M. Klibanov, V. J. Krukonis. *Enzymatic Reactions in Supercritical Gases*. Appl. Biochem. Biotechnol. (1985); 11: 393-400

- [305] A. Marty, W. Chulalaksananukul, J. S. Condoret, R. M. Willemot, G. Durand. *Comparison of Lipase-Catalysed Esterification in Supercritical Carbon Dioxide and in n-Hexane*. Biotechnol. Lett. (1990); 12: 11-16
- [306] D. C. Steytler, P. S. Moulson, J. Reynolds. *Biotransformations in near-critical carbon dioxide*. Enzyme Microb. Technol. (1991); 13: 221-226
- [307] T. Dumont, D. Barth, M. Perrut. *Continuous Synthesis of Ethyl Myristate by Enzymatic Reaction in Supercritical Carbon Dioxide*. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Supercritical Fluids. Boston (1991): 150-153
- [308] A. Marty, W. Chulalaksananukul, R. M. Willemot, J. S. Condoret. *Kinetics of Lipase-Catalysed Esterification in Supercritical CO<sub>2</sub>*. Biotechnol. Bioeng. (1992); 39: 273-280
- [309] T. Dumont, D. Barth, C. Corbier, G. Branlant, M. Perrut. *Enzymatic Reaction Kinetic: Comparison in an Organic Solvent and in Supercritical Carbon Dioxide*. Biotechnol. Bioeng. (1992); 40: 329-333
- [310] J. F. Martins, T. C. Sampaio, I. B. Carvalho, M. N. da Ponte, S. Barreiros. *Lipase catalyzed esterification of glycidol in chloroform and in supercritical carbon dioxide*. High Pressure and Biotechnology. Colloque INSERM/John Libbey Eurotext Ltd. (1992); 224: 411-415
- [311] Y. Ikushima, N. Saito, T. Yokoyama et al.. *Solvent Effects on an Enzymatic Ester Synthesis in Supercritical Carbon Dioxide*. Chem. Lett. (1993); 109-112
- [312] E. Castillo, A. Marty, D. Combes, J. S. Condoret. *Polar Substrates for Enzymatic Reactions in Supercritical CO<sub>2</sub>: How to Overcome the Solubility Limitation*. Biotechnol. Lett. (1994); 16: 169-174
- [313] E. Cernia, C. Palocci, S. Soro, N. Fagnano, F. Gasparrini, D. Misiti. *Biocatalysed Reactions in Supercritical Carbon Dioxide*. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Supercritical Fluids. Strasbourg (1994): 161-166
- [314] M. Rantakylä, O. Aaltonen. *Enantioselective Esterification of Ibuprofen in Supercritical Carbon Dioxide by Immobilized Lipase*. Biotechnol. Lett. (1994); 16: 825-830
- [315] Ž. Knez, V. Rižner, M. Habulin, D. Bauman. *Enzymatic Synthesis of Oleyl Oleate in Dense Fluids*. J. Am. Oil Chem. Soc. (1995); 72: 1345-1349
- [316] P. Bernard, D. Barth. *Internal Mass Transfer Limitation During Enzymatic Esterification in Supercritical Carbon Dioxide and Hexane*. Biocatal. Biotransform. (1995); 12: 299-308
- [317] C. Tsitsimpikou, H. Stamatis, V. Sereti, H. Daflos, F. N. Kolisis. *Acylation of Glucose Catalysed by Lipases in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Chem. Technol. Biotechnol. (1998); 71: 309-314
- [318] A. Marty, W. Chulalaksananukul, J.-S. Condoret, D. Combes. *Transesterification and esterification in supercritical carbon dioxide*. High Pressure and Biotechnology. Colloque INSERM/John Libbey Eurotext Ltd. (1992); 224: 461-463
- [319] K. Nakamura, Y. M. Chi, Y. Yamada, T. Yano. *Lipase Activity and Stability in Supercritical Carbon Dioxide*. Chem. Eng. Commun. (1986); 45: 207-212
- [320] Y. M. Chi, K. Nakamura, T. Yano. *Enzymatic Interesterification in Supercritical Carbon Dioxide*. Agric. Biol. Chem. (1988); 52: 1541-1550
- [321] P. Pasta, G. Mazzola, G. Carrea, S. Riva. *Subtilisin-Catalyzed Transesterification in Supercritical Carbon Dioxide*. Biotechnol. Lett. (1989); 2: 643-648
- [322] H. J. Doddema, R. J. J. Janssens, J. P. J. de Jong, J. P. van der Lugt, H. H. M. Oostrom. *Enzymatic Reactions in Supercritical Carbon Dioxide and Integrated Product-Recovery in:*

- Christiansen, L. Munck, J. Villadsen (Hrsg.). 5<sup>th</sup> European Congress on Biotechnology, Copenhagen: Munksgaard; (1990). 239-242
- [323] J. C. Erickson, P. Schyns, C. L. Cooney. *Effect of Pressure on an Enzymatic Reaction in a Supercritical Fluid*. AIChE J. (1990); 36: 299-301
- [324] D. A. Miller, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz. *Enzyme-Catalyzed Interesterification of Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide*. Ind. Eng. Chem. Res. (1991); 30: 939-946
- [325] T. Adschiri, H. Akiya, L. C. Chin, K. Arai, K. Fujimoto. *Lipase-Catalyzed Interesterification of Triglyceride with Supercritical Carbon Dioxide Extraction*. J. Chem. Eng. Jpn. (1992); 25: 104-105
- [326] M. H. Vermuë, J. Tramper, J. P. J. de Jong, W. H. M. Oostrom. *Enzymic transesterification in near-critical carbon dioxide: Effect of pressure, Hildebrand solubility parameter and water content*. Enzyme Microb. Technol. (1992); 14: 649-655
- [327] W. Chulalaksananukul, J.-S. Condoret, D. Combes. *Geranyl acetate synthesis by lipase-catalyzed transesterification in supercritical carbon dioxide*. Enzyme Microb. Technol. (1993); 15: 691-698
- [328] S.-H. Yoon, O. Miyawaki, K.-H. Park, K. Nakamura. *Transesterification between Triolein and Ethylbehenate by Immobilized Lipase in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Ferment. Bioeng. (1996); 82: 334-340
- [329] H. Michor, R. Marr, T. Gamse, T. Schilling, E. Klingsbichel, H. Schwab. *Enzymatic Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide: Comparison of Different Lipases and a Novel Esterase*. Biotechnol. Lett. (1996); 18: 79-84
- [330] H. Michor, T. Gamse, R. Marr. *Enzymkatalyse in überkritischem Kohlendioxid: Racemattrennung von D,L-Menthol*. Chem.-Ing.-Tech. (1997); 69: 690-694
- [331] M. A. Jackson, J. W. King. *Lipase-Catalyzed Glycerolysis of Soybean Oil in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Am. Oil Chem. Soc. (1997); 74: 103-106
- [332] M. A. Jackson, J. W. King, G. R. List, W. E. Neff. *Lipase-Catalyzed Randomization of Fats and Oils in Flowing Supercritical Carbon Dioxide*. J. Am. Oil Chem. Soc. (1997); 74: 635-639
- [333] K.-J. Liu, H.-M. Cheng, R.-C. Chang, J.-F. Shaw. *Synthesis of Cocoa Butter Equivalent by Lipase-Catalyzed Interesterification in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Am. Oil Chem. Soc. (1997); 74: 1477-1482
- [334] Y. Zheng, G. T. Tsao. *Avicel Hydrolysis by Cellulase Enzyme in Supercritical CO<sub>2</sub>*. Biotechnol. Lett. (1996); 18: 451-454
- [335] M. Rantakylä, M. Alkio, O. Aaltonen. *Stereospecific Hydrolysis of 3-(4-Methoxyphenyl)glycidic Ester in Supercritical Carbon Dioxide by Immobilized Lipase*. Biotechnol. Lett. (1996); 18: 1089-1094
- [336] O. Parve, I. Vallikivi, L. Lahe et al.. *Lipase-Catalysed Enantioselective Hydrolysis of Bicyclo[3.2.0]heptanol Esters in Supercritical Carbon Dioxide*. Bioorg. Med. Chem. Lett. (1997); 7: 811-816
- [337] T. Matsuda, T. Harada, K. Nakamura. *Alcohol dehydrogenase is active in supercritical carbon dioxide*. Chem. Commun. (2000); 1367-1368
- [338] T. W. Randolph, D. S. Clark, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz. *Enzymatic Oxidation of Cholesterol Aggregates in Supercritical Carbon Dioxide*. Science (1988); 239: 387-390
- [339] T. W. Randolph, H. W. Blanch, J. M. Prausnitz. *Enzyme-Catalyzed Oxidation of Cholesterol in Supercritical Carbon Dioxide*. AIChE J. (1988); 34: 1354-1360

- [340] J. C. Johnson. *Immobilized Enzymes – Preparation and Engineering – Recent Advances*. Park Ridge: Noyes Data Corporation; (1979)
- [341] L. Alberghina, R. D. Schmid, R. Verger. *GBF Monographs*, Volume 16: *Lipases: Structure, Mechanism and Genetic Engineering*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; (1991)
- [342] M. Tservistas. *Untersuchungen zum Einsatz von überkritischem Kohlendioxid als Medium für biokatalysierte Reaktionen*. Dissertation. Hannover; (1997)
- [343] R. J. Kazlauskas. *Elucidating structure-mechanism relationships in lipases: prospects for predicting and engineering catalytic properties*. Trends Biotechnol. (1994); 12: 464-472
- [344] A. M. Brzozowski, U. Derewenda, Z. S. Derewenda et al.. *A model for interfacial activation in lipases from the structure of a fungal lipase-inhibitor complex*. Nature (1991); 351: 491-494
- [345] H. van Tilbeurgh, M.-P. Egloff, C. Martinez, N. Rugani, R. Verger, C. Cambillau. *Interfacial activation of the lipase-procolipase complex by mixed micelles revealed by X-ray crystallography*. Nature (1993); 362: 814-820
- [346] D. Blow. *Lipases reach the surface*. Nature (1991); 351: 444-445
- [347] P. Grochulski, Y. Li, J. D. Schrag, M. Cygler. *Two conformational states of Candida rugosa lipase*. Protein Sci. (1994); 3: 82-91
- [348] L. Brady, A. M. Brzozowski, Z. S. Derewenda et al.. *A serine protease triad forms the catalytic centre of a triacylglycerol lipase*. Nature (1990); 343: 767-770
- [349] J. D. Schrag, Y. Li, S. Wu, M. Cygler. *Ser-His-Glu triad forms the catalytic site of the lipase from Geotrichum candidum*. Nature (1991); 351: 761-764
- [350] J. M. DeSimone, J. S. Keiper. *Surfactants and self-assembly in carbon dioxide*. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. (2001); 5: 333-341
- [351] S. V. Kamat, B. Iwaskewycz, E. J. Beckman, A. J. Russell. *Biocatalytic synthesis of acrylates in supercritical fluids: Tuning enzyme activity by changing pressure*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA (1993); 90: 2940-2944
- [352] M. Taniguchi, M. Kamihira, T. Kobayashi. *Effect of Treatment with Supercritical Carbon Dioxide on Enzymatic Activity*. Agric. Biol. Chem. (1987); 51: 593-594
- [353] V. Kasche, R. Schlothauer, G. Brunner. *Enzyme Denaturation in Supercritical CO<sub>2</sub>: Stabilizing Effect of S-S Bonds During The Depressurization Step*. Biotechnol. Lett. (1988); 10: 569-574
- [354] H. Ruttloff. *Industrielle Enzyme*. Hamburg: B. Behr's Verlag GmbH & Co.; (1994)
- [355] W. Gerhartz (Hrsg.). *Enzymes in Industry – Production and Applications*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; (1990)
- [356] T. Tanaka, E. Ono, M. Ishihara, S. Yamanaka, K. Takinami. *Enzymatic Acyl Exchange of Triglyceride in n-Hexane*. Agric. Biol. Chem. (1981); 45: 2387-2389
- [357] A. R. Macrae. *Lipase-Catalyzed Interesterification of Oils and Fats*. J. Am. Oil Chem. Soc. (1983); 60: 243A-246A
- [358] J. Harwood. *The versatility of lipases for industrial uses*. Trends Biochem. Sci. (1989); 14: 125-126
- [359] C. K. Ooi, A. Bhaskar, M. S. Yener, D. Q. Tuan, J. Hsu, S. S. H. Rizvi. *Continuous Supercritical Carbon Dioxide Processing of Palm Oil*. J. Am. Oil Chem. Soc. (1996); 73: 233-237



- [360] R. P. Geyer. *Substitutes for Blood and Its Components* in: G. A. Jamieson, T. J. Greenwalt (Hrsg.). *Progress in Clinical and Biological Research*, Volume 19: *Blood Substitutes and Plasma Expanders*. New York: Alan R. Liss, Inc.; (1978)
- [361] K. C. Lowe (Hrsg.). *Blood Substitutes – Preparation, Physiology and Medical Applications*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft; (1988)
- [362] T. M. S. Chang. *Blood Substitutes: Principles, Methods, Products and Clinical Trials*, Volume I. Basel: Karger Landes Systems; (1997)
- [363] T. M. S. Chang (Hrsg.). *Blood Substitutes: Principles, Methods, Products and Clinical Trials*, Volume II. Basel: Karger Landes Systems; (1998)
- [364] R. M. Winslow, K. D. Vandegriff, M. Intaglietta (Hrsg.). *Blood Substitutes – Physiological Basis of Efficacy*. Berlin: Birkhäuser; (1995)
- [365] L. Clark, F. Gollan. *Survival of animals breathing organic liquids equilibrated with oxygen at atmospheric pressure*. *Science* (1966); 152: 1755-1757
- [366] R. P. Geyer. *Whole animal perfusion with fluorocarbon suspensions*. *Fed. Proc.* (1970); 29: 1758-1763
- [367] L. C. Clark. *Perfluorodecalin as a Red Cell Substitute* in: G. A. Jamieson, T. J. Greenwalt (Hrsg.). *Progress in Clinical and Biological Research*, Volume 19: *Blood Substitutes and Plasma Expanders*. New York: Alan R. Liss, Inc.; (1978)
- [368] K. P. Johnston, T. Randolph, F. Bright, S. Howdle. *Toxicology of a PFPE Surfactant*. *Science* (1996); 272: 1726
- [369] D. Schomburg (Hrsg.). *Enzyme Handbook*. Loseblattsammlung (10 Teile). Berlin: Springer-Verlag; (1990-)
- [370] J. D. Holmes, K. J. Ziegler, M. Audriani et al.. *Buffering the Aqueous Phase pH in Water-in-CO<sub>2</sub> Microemulsions*. *J. Phys. Chem. B* (1999); 103: 5703-5711
- [371] G. Tchobanoglous, E. D. Schroeder. *Water Quality Management*, Volume 1: *Water Quality*. Amsterdam: Addison-Wesley Publishing Company; (1987)
- [372] J. N. Butler. *Carbon Dioxide Equilibria and Their Applications*. Chelsea: Lewis Publishers, Inc.; (1991)
- [373] G. J. Pierotti, C. H. Deal, E. L. Derr. *Activity Coefficients and Molecular Structure*. *Ind. Eng. Chem.* (1959); 51: 95-99
- [374] K. S. Pitzer. *Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations*. *J. Phys. Chem.* (1973); 77: 268-277
- [375] K. S. Pitzer. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. Boca Raton: CRC Press; (1991)
- [376] J. L. Oscarson, S. E. Gillespie, R. M. Izatt, X. Chen, C. Pando. *Thermodynamic Quantities for the Ionization of Nitric Acid in Aqueous Solution from 250 to 319 °C*. *J. Solution Chem.* (1992); 21: 789-801
- [377] K. L. Toews, R. M. Shroll, C. M. Wai. *pH-Defining Equilibrium between Water and Supercritical CO<sub>2</sub>. Influence on SFE of Organics and Metal Chelates*. *Anal. Chem.* (1995); 67: 4040-4043
- [378] E. D. Niemeyer, F. V. Bright. *The pH within PFPE Reverse Micelles Formed in Supercritical CO<sub>2</sub>*. *J. Phys. Chem. B* (1998); 102: 1474-1478

- [379] H. Landolt, K.-H. Hellwege, B. Predel (Hrsg.). *Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, Neue Serie, Gruppe 2: Atom- und Molekularphysik, Band 7: *Strukturdaten freier mehratomiger Molekeln*. Berlin: Springer-Verlag; (1976)
- [380] A. M. Klibanov. *Why are enzymes less active in organic solvents than in water?*. Trends Biotechnol. (1997); 15: 97-101
- [381] A. Zaks, A. M. Klibanov. *Enzyme-catalyzed processes in organic solvents*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA (1985); 82: 3192-3196
- [382] R. Z. Kazandjian, A. M. Klibanov. *Regioselective Oxidation of Phenols Catalyzed by Polyphenol Oxidase in Chloroform*. J. Am. Chem. Soc. (1985); 107: 5448-5450
- [383] A. M. Klibanov. *Enzymes that work in organic solvents*. Chem. Tech. (1986); 16: 354-359
- [384] Datensammlung: *CO<sub>2</sub> – physikalische und chemische Eigenschaften*, Ausgabe Mai 1978. Bad Driburg-Herste: Kohlensäurewerke C. G. Rommenhöller GmbH
- [385] DIN 2429 Teil 2. *Graphische Symbole für technische Zeichnungen – Rohrleitungen – Funktionelle Darstellung*, Ausgabe Januar 1988. Berlin: Beuth Verlag
- [386] J. Paauwe, I. L. Spain. *High Pressure Components* in: I. L. Spain, J. Paauwe (Hrsg.). *High Pressure Technology*, Volume I: *Equipment Design, Materials, and Properties*. New York: Marcel Dekker, Inc.; (1977)
- [387] Firma SITEC Sieber Engineering AG – Hochdrucktechnik und Anlagenbau. Katalog. Zürich; (1995)
- [388] U. Fischer, M. Heinzler, R. Kilgus et al.. *Tabellenbuch Metall*, 37. Auflage. Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel; (1990)
- [389] DIN EN 10088-1. *Nichtrostende Stähle – Teil 1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle*, Ausgabe August 1995. Berlin: Beuth Verlag
- [390] H. Jürgenson. *Elastizität und Festigkeit im Rohrleitungsbau*, 2. Auflage. Heidelberg: Springer-Verlag; (1953)
- [391] H. H. Buchter. *Apparate und Armaturen der Chemischen Hochdrucktechnik*. Heidelberg: Springer-Verlag; (1967)
- [392] DIN EN 10204. *Metallische Erzeugnisse – Arten von Prüfbescheinigungen*, Ausgabe August 1995. Berlin: Beuth Verlag
- [393] DIN 50049. *Metallische Erzeugnisse – Arten von Prüfbescheinigungen*, Ausgabe November 1991. Berlin: Beuth Verlag
- [394] DIN 17440. *Nichtrostende Stähle – Technische Lieferbedingungen für Blech, Warmband, Walzdraht, gezogenen Draht, Stabstahl, Schmiedestücke und Halbzeug*, Ausgabe Juli 1985. Berlin: Beuth Verlag
- [395] DIN EN 10088-3. *Nichtrostende Stähle – Teil 3: Technische Lieferbedingungen für Halbzeug, Stäbe, Walzdraht und Profile für allgemeine Verwendung*, Ausgabe August 1995. Berlin: Beuth Verlag
- [396] A. F. Hollemann, E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage. Berlin: de Gruyter; (1995)
- [397] DIN EN 10052. *Begriffe der Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen*, Ausgabe Januar 1994. Berlin: Beuth Verlag
- [398] DIN EN 10002-1. *Metallische Werkstoffe – Zugversuch – Teil 1: Prüfverfahren (bei Raumtemperatur)*, Ausgabe April 1991. Berlin: Beuth Verlag

- 
- [399] DIN 50125. *Prüfung metallischer Werkstoffe – Zugproben*, Ausgabe März 1986. Berlin: Beuth Verlag
- [400] DIN EN 10021. *Allgemeine technische Lieferbedingungen für Stahl und Stahlerzeugnisse*, Ausgabe Dezember 1993. Berlin: Beuth Verlag
- [401] DIN 50115. *Prüfung metallischer Werkstoffe – Kerbschlagbiegeversuch*, Ausgabe April 1991. Berlin: Beuth Verlag
- [402] DIN EN 10045-1. *Metallische Werkstoffe – Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy – Teil 1: Prüfverfahren*, Ausgabe April 1991. Berlin: Beuth Verlag
- [403] ISO 148. *Steel – Charpy impact test (V-notch)*, Edition May 1983. Genf: ISO
- [404] DIN EN 10003-1. *Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Brinell – Teil 1: Prüfverfahren*, Ausgabe Januar 1995. Berlin: Beuth Verlag
- [405] DIN EN ISO 6506-1. *Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Brinell – Teil 1: Prüfverfahren*, Ausgabe Oktober 1999. Berlin: Beuth Verlag
- [406] DIN 50914. *Ermittlung der Beständigkeit nichtrostender Stähle gegen interkristalline Korrosion – Teil 2: Nichtrostende ferritische, austenitische und ferritisch-austenitische (Duplex-) Stähle – Korrosionsversuch in schwefelsäurehaltigen Medien*, Ausgabe September 1996. Berlin: Beuth Verlag
- [407] DIN EN ISO 3651-2. *Ermittlung der Beständigkeit nichtrostender Stähle gegen interkristalline Korrosion – Teil 2: Nichtrostende ferritische, austenitische und ferritisch-austenitische (Duplex-) Stähle – Korrosionsversuch in schwefelsäurehaltigen Medien*, Ausgabe August 1998. Berlin: Beuth Verlag
- [408] AD-Merkblatt HP0. *Allgemeine Grundsätze für Auslegung, Herstellung und damit verbundene Prüfungen*, Ausgabe Dezember 1996. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [409] AD-Merkblatt B0. *Berechnung von Druckbehältern*, Ausgabe Januar 1995. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [410] AD-Merkblatt B1. *Berechnung von Druckbehältern – Zylinder- und Kugelschalen unter innerem Überdruck*, Ausgabe Juni 1986. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [411] AD-Merkblatt B5. *Berechnung von Druckbehältern – Ebene Böden und Platten nebst Verankerungen*, Ausgabe Mai 1999. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [412] AD-Merkblatt B9. *Berechnung von Druckbehältern – Ausschnitte in Zylindern, Kegeln und Kugeln*, Ausgabe Juli 1995. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [413] AD-Merkblatt B10. *Berechnung von Druckbehältern – Dickwandige zylindrische Mäntel unter innerem Überdruck*, Ausgabe Juni 1986. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [414] AD-Merkblatt W0. *Werkstoffe für Druckbehälter – Allgemeine Grundsätze für Werkstoffe*, Ausgabe Juni 1986. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [415] AD-Merkblatt W2. *Werkstoffe für Druckbehälter – Austenitische Stähle*, Ausgabe Januar 2000. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [416] TRD 301. *Zylinderschalen unter innerem Überdruck*, Fassung Oktober 1997. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [417] DIN 2413 Teil 1. *Stahlrohre – Berechnung der Wanddicke von Stahlrohren gegen Innendruck*, Ausgabe Oktober 1993. Berlin: Beuth Verlag

- 
- [418] S. Schwaigerer, E. Weber. *Wanddickenberechnung von Stahlrohren gegen Innendruck – Erläuterungen zu DIN 2413*. TÜ (1972); 13(3): 74-78
  - [419] I. Class, W. Jamm, E. Weber. *Berechnung der Wanddicke von innendruckbeanspruchten Stahlrohren*. VDI-Z. (1955); 97: 159-167
  - [420] E. Siebel. *Die Festigkeit dickwandiger Hohlzylinder*. Konstruktion (1951); 3(5): 137-141
  - [421] I. Class. *Stellungnahme zum Aufsatz „Die Festigkeit dickwandiger Hohlzylinder“ von E. Siebel*. Konstruktion (1952); 4(1): 25
  - [422] S. Schwaigerer. *Erläuterungen zur TRD 301 „Zylinderschalen unter innerem Überdruck“*. Mitt. VGB (1972); 52(4): 352-358
  - [423] K. Wellinger, E. Krägeloh. *Gestaltung und Berechnung von Ausschnitten in Zylindern und Kugeln*. Bänder – Bleche – Rohre (1968); 2: 25
  - [424] S. Schwaigerer. *Festigkeitsberechnung im Dampfkessel-, Behälter- und Rohrleitungsbau*, 4. Auflage. Heidelberg: Springer-Verlag; (1983)
  - [425] G. Sterr. *Berechnungsfragen von Rohrböden im Druckbehälterbau*. München: Verlag Ernst & Sohn; (1967)
  - [426] H. Müller. Schriftliche Mitteilung. Grimma: Bio-Ingenieurtechnik GmbH
  - [427] DIN EN 60751. *Industrielle Platin-Widerstandsthermometer und Platin-Meßwiderstände*, Ausgabe Juli 1996. Berlin: Beuth Verlag
  - [428] Autoclave Engineers – Division of Snap-tite, Inc.. *Series 0.75 MagneDrive® II – Operation and Maintenance Manual*. Erie (PA); (1996)
  - [429] DIN 6336. *Sterngriffe*, Ausgabe Januar 1996. Berlin: Beuth Verlag
  - [430] C. Blattner. *Leitfähigkeit von inversen Mizellen in überkritischem CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>): Aufrüstung einer scCO<sub>2</sub>-Hochdruckapparatur für Leitfähigkeitsuntersuchungen und Testmessungen*. Diplomarbeit. Regensburg; (2000)
  - [431] C. Blattner, J. Bittner, G. Schmeer, W. Kunz. *Electrical conductivity of reverse micelles in supercritical carbon dioxide*. Phys. Chem. Chem. Phys. (2002); 4: 1921-1927
  - [432] AD-Merkblatt B8. *Berechnung von Druckbehältern – Flansche*, Ausgabe Februar 1998. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
  - [433] VDI-Richtlinie 2230. *Systematische Berechnung hochbeanspruchter Schraubenverbindungen – Zylindrische Einschraubenverbindungen*, Ausgabe Juli 1986. Düsseldorf: VDI-Verlag
  - [434] DIN V 2505. *Berechnung von Flanschverbindungen*, Ausgabe Januar 1986. Berlin: Beuth Verlag
  - [435] S. Schwaigerer. *Die Berechnung der Flanschverbindungen im Behälter- und Rohrleitungsbau*. VDI-Z. (1954); 96: 7-12
  - [436] H. Bühner, L. Kopp, E. Schwarz. *Das Festigkeitsverhalten von Apparateflanschen*. VDI-Z. (1965); 107: 445-455
  - [437] AD-Merkblatt W9. *Werkstoffe für Druckbehälter – Flansche aus Stahl*, Ausgabe Juli 1995. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
  - [438] AD-Merkblatt W7. *Werkstoffe für Druckbehälter – Schrauben und Muttern aus ferritischen Stählen*, Ausgabe Januar 2000. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
  - [439] AD-Merkblatt B7. *Berechnung von Druckbehältern – Schrauben*, Ausgabe Juni 1986. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag

- 
- [440] DIN 2510 Teil 4. *Schraubenverbindungen mit Dehnschaft – Stiftschrauben*, Ausgabe August 1971. Berlin: Beuth Verlag
- [441] DIN EN 10027 Teil 1. *Bezeichnungssysteme für Stähle – Kurznamen, Hauptsymbole*, Ausgabe September 1992. Berlin: Beuth Verlag
- [442] DIN EN 10083 Teil 1. *Vergütungsstähle – Technische Lieferbedingungen für Edelstähle*, Ausgabe Oktober 1996. Berlin: Beuth Verlag
- [443] DIN 17240. *Warmfeste und hochwarmfeste Werkstoffe für Schrauben und Muttern – Gütevorschriften*, Ausgabe Juli 1976. Berlin: Beuth Verlag
- [444] DIN EN 10269. *Stähle und Nickellegierungen für Befestigungselemente für den Einsatz bei erhöhten und/oder tiefen Temperaturen*, Ausgabe November 1999. Berlin: Beuth Verlag
- [445] DIN 267 Teil 13. *Mechanische Verbindungselemente – Technische Lieferbedingungen – Teile für Schraubenverbindungen mit besonderen mechanischen Eigenschaften zum Einsatz bei Temperaturen von –200 °C bis +700 °C*, Ausgabe August 1993. Berlin: Beuth Verlag
- [446] DIN 2510 Teil 5. *Schraubenverbindungen mit Dehnschaft – Sechskantmuttern*, Ausgabe August 1971. Berlin: Beuth Verlag
- [447] Technische Regeln Druckbehälter (TRB) 403. *Ausrüstung der Druckbehälter – Einrichtungen zum Erkennen und Begrenzen von Druck und Temperatur*, Ausgabe Januar 1984 (BARbBl. (1984) Nr. 1: 45), zuletzt geändert durch BARbBl. (1998) Nr. 10: 93
- [448] DIN 16006. *Überdruckmeßgeräte mit Rohrfeder – Sicherheitstechnische Anforderungen und Prüfung*, Ausgabe Februar 1987. Berlin: Beuth Verlag
- [449] Datenblatt 1600: *Rohrfeder-Sicherheits-Manometer – Chemie-Bajonettringgehäuse – ohne (RSCh) oder mit Glycerinfüllung (RSChG)*, Ausgabe September 1998. Beierfeld: MA-NOTHERM Beierfeld GmbH
- [450] DIN 16064. *Überdruckmeßgeräte mit Rohrfeder – Gehäusedurchmesser 80, 100, 160 und 250 mm – Genauigkeitsklassen 1,0, 1,6 und 2,5 – Maße und Anzeigebereiche*, Ausgabe Februar 1987. Berlin: Beuth Verlag
- [451] DIN EN 837 Teil 1. *Druckmeßgeräte – Druckmeßgeräte mit Rohrfedern – Maße, Meßtechnik, Anforderungen und Prüfung*, Ausgabe Februar 1997. Berlin: Beuth Verlag
- [452] H. Paul. Kapitel 8.1: *DMS- und Dünnfilm-Drucksensoren* in: H.-R. Tränkler, E. Obermeier (Hrsg.). *Sensortechnik – Handbuch für Praxis und Wissenschaft*. Heidelberg: Springer-Verlag: (1998)
- [453] Datenblatt D6.157 D: *Druckmeßumformer für Hydraulik und Pneumatik ED 517*, Ausgabe April 1998. Stuttgart: Haenni Mess-Systeme GmbH
- [454] VDI/VDE 2184. *Meßumformer für Druck – Beschreibung und Untersuchung*, Ausgabe Januar 1976. Berlin: Beuth Verlag
- [455] DIN 16086. *Elektrische Druckmeßgeräte – Druckaufnehmer, Druckmeßumformer, Druckmeßgeräte – Begriffe, Angaben in Datenblättern*, Ausgabe Mai 1992. Berlin: Beuth Verlag
- [456] DIN 43650 Teil 1. *Steckverbinder, viereckige Bauform – Bauformen, Maße, Bezeichnungssystem*, Ausgabe Juli 1983. Berlin: Beuth Verlag
- [457] DIN EN 175301 Teil 803. *Bauartspezifikation: Rechteckige Steckverbinder – Flachkontakte mit 0,8 mm Dicke – Unverlierbare Verriegelungsschraube*, Ausgabe Oktober 2000. Berlin: Beuth Verlag

- [458] DIN 16288. *Anschlußzapfen und Einschraublöcher für Druckmeßgeräte und Druckmeßumformer*, Ausgabe Februar 1987. Berlin: Beuth Verlag
- [459] DIN EN 837 Teil 3. *Druckmeßgeräte – Druckmeßgeräte mit Platten- und Kapselfedern – Maße, Meßtechnik, Anforderungen und Prüfung*, Ausgabe Februar 1997. Berlin: Beuth Verlag
- [460] DIN ISO 228 Teil 1. *Rohrgewinde für nicht im Gewinde dichtende Verbindungen – Maße, Toleranzen und Bezeichnung*, Ausgabe Dezember 1994. Berlin: Beuth Verlag
- [461] DIN 2999 Teil 1. *Whitworth-Rohrgewinde für Gewinderohre und Fittings – Zylindrisches Innengewinde und kegeliges Außengewinde – Gewindemaße*, Ausgabe Juli 1983. Berlin: Beuth Verlag
- [462] DIN 16258. *Flachdichtringe*, Ausgabe Februar 1987. Berlin: Beuth Verlag
- [463] AD-Merkblatt A2. *Ausrüstung von Druckbehältern – Sicherheitseinrichtungen gegen Drucküberschreitung – Sicherheitsventile*, Ausgabe September 1998. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [464] AD-Merkblatt A1. *Ausrüstung von Druckbehältern – Sicherheitseinrichtungen gegen Drucküberschreitung – Berstsicherungen*, Ausgabe Januar 1995. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [465] DIN 3320 Teil 1. *Sicherheitsventile – Sicherheitsabsperrventile – Begriffe – Größenbemessung – Kennzeichnung*, Ausgabe September 1984. Berlin: Beuth Verlag
- [466] A. Gügel. Schriftliche Mitteilung. Langenfeld: ABIMED Analysen-Technik GmbH
- [467] H. Kurt (Hrsg.). *VDI-Wärmeatlas – Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, 7. Auflage. Düsseldorf: VDI-Verlag GmbH; (1994)
- [468] Preisliste: *Zubehör*, Ausgabe Mai 1997. Langenfeld: Firma Abimed Analysen-Technik GmbH
- [469] Schriftliche Mitteilung. Düsseldorf: Max Mothes GmbH
- [470] Datenblatt: *BOLA-Power-Magnetrührstäbe*, Ausgabe September 1996. Lauda-Königshofen: Firma Bohlender
- [471] Katalog: *Produkte & Preise 2000 – HPLC - SMB - Osmometrie*, Ausgabe Januar 2000. Berlin: Wissenschaftliche Gerätebau Dr. Ing. Herbert Knauer GmbH
- [472] M. Sieber. Schriftliche Mitteilung. Maur / Zürich: SITEC-Sieber Engineering AG
- [473] Datenblatt: *Digital 280 – Digitalanzeiger*, Ausgabe Februar 1997. Kassel: Philips Prozeß- und Maschinen-Automation GmbH
- [474] Bedienungsanleitung: *Digitalanzeiger – Digital 280*. Kassel: Philips Prozeß- und Maschinen-Automation GmbH
- [475] Operator's Handbook: *Model F250 – Precision Thermometer*. Milton Keynes: Automatic Systems Laboratories
- [476] D. Schulz. *PC-gestützte Meß- und Regeltechnik – Grundlagen und praktische Anwendung*, 3. Auflage. München: Franzis-Verlag GmbH; (1994)
- [477] C. M. Six. *Reaktionskinetische Untersuchung der Imidazolyse von p-Nitrophenylacetat in verschiedenen Lösungsmitteln*. Diplomarbeit. Regensburg; (1995)
- [478] J. Bittner. *Reaktionskinetische Untersuchungen der imidazolkatalysierten Hydrolyse verschiedener 2,4-Dinitrophenylester und der alkalischen Hydrolyse von 2,4-Dinitrophenylacetat in Wasser*. Diplomarbeit. Regensburg; (1997)

- [479] Euro Catalogue: *Light Sources – Monochromators – Detection Systems, Volume II*. Stratford : Oriel Corporation
- [480] Diagramm: *Transmissionscharakteristik für einen 500 mm langen Lichtleiter des Fasertyps LUV 105*. Jena: Carl Zeiss Jena GmbH
- [481] H.-H. Perkampus. *Lexikon Spektroskopie*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft; (1993)
- [482] Datenblatt: *Physikalische Eigenschaften von farblosem (weißem) synthetischem Saphir*. Maur / Zürich: SITEC-Sieber Engineering AG
- [483] Gebrauchsanleitung: *Einstrahl-Simultan-Spektrometer MCS 210/220/230/240*. Oberkochen: Firma Carl Zeiss
- [484] K. S. Pitzer. *The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients*. J. Am. Chem. Soc. (1955); 77: 3427-3433
- [485] K. S. Pitzer, D. Z. Lippmann, R. F. Curl, Ch. M. Huggins, D. E. Petersen. *The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization*. J. Am. Chem. Soc. (1955); 77: 3433-3440
- [486] J. D. Van der Waals. Dissertation. Leiden; (1873). *Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*. Deutsch von F. Roth, 2. Auflage. Leipzig; (1899)
- [487] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft; (1990)
- [488] E. P. Kholodov, N. I. Timoshenko, A. L. Yamnov. *Determining the Density and Polarisability of CO<sub>2</sub> on the Basis of Experimental Data on the Refractive Index*. Therm. Eng. (1972); 19: 126-128
- [489] Datenblatt: *Low Cross-Talk Dual Silicon Photodiode S2841*, Ausgabe Oktober 1986. Bridgewater: HAMAMATSU Corporation
- [490] AD-Merkblatt A6. *Sicherheitseinrichtungen gegen Drucküberschreitung – MSR-Sicherheitseinrichtungen*, Ausgabe Juni 1986. Köln: Carl Heymanns Verlag; Berlin: Beuth Verlag
- [491] W. Doberenz, T. Kowalski. *Borland Delphi 3 für Einsteiger und Fortgeschrittene*. München: Carl Hanser Verlag; (1997)
- [492] I. N. Bronštejn, K. A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*, 24. Auflage. Thun: Verlag Harri Deutsch; (1989)
- [493] H. G. Zachmann. *Mathematik für Chemiker*, 4. Auflage. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft; (1987)
- [494] DIN 66001. *Informationsverarbeitung – Sinnbilder und ihre Anwendung*, Ausgabe Dezember 1983. Berlin: Beuth Verlag
- [495] N. Bertoldi, J. Bayer. *Programmablaufpläne (PAPs) und Struktogramme professionell erstellen*. Vaterstetten: IWT Verlag GmbH; (1993)
- [496] W. Doberenz, T. Kowalski. *Borland Delphi 3 für Profis*. München: Carl Hanser Verlag; (1997)
- [497] R. Reusch. *Seriell und schnell*. Toolbox (1998); Heft 3: 20-21
- [498] D. Tuma, G. M. Schneider. *Determination of the solubilities of dyestuffs in near- and supercritical fluids by a static method up to 180 MPa*. Fluid Phase Equilibria (1999); 158-160: 743-757
- [499] B. Hui, A. J. Young, L. A. Booth, G. Britton, R. P. Evershed, R. F. Bilton. *Detection of Carotenoids on Supercritical Fluid Chromatography (SFC). A Preliminary Investigation on the*

- Spectral Shifts of Carotenoids in Supercritical Carbon Dioxide*. Chromatographia (1994); 39: 549-556
- [500] K. Sakaki. *Solubility of  $\beta$ -Carotene in Dense Carbon Dioxide and Nitrous Oxide from 308 to 323 K and from 9.6 to 30 MPa*. J. Chem. Eng. Data (1992); 37: 249-251
- [501] T. Sasaki, H. Takeishi, Z. Yoshida. *Interpretation of solubility and solvation of phenol blue in supercritical carbon dioxide based on solute-solvent interaction evaluated by solvatochromism*. J. Supercrit. Fluids (1999); 15: 23-31
- [502] J. K. Rice, E. D. Niemeyer, F. V. Bright. *Evidence for density-dependent changes in solute molar absorptivities in supercritical CO<sub>2</sub>: impact on solubility determination practices*. Anal. Chem. (1995); 67: 4354-4357
- [503] L. Láng (Hrsg.). *Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Volume I*, 4. Auflage. Budapest: Akadémiai Kiadó; (1966)
- [504] P. Gans. *Data Fitting in the Chemical Sciences*. Chichester: J. Wiley & Sons; (1992)
- [505] H.-J. Bartsch. *Taschenbuch mathematischer Formeln*, 7. bis 12. Auflage. Frankfurt a. M.: Verlag Harri Deutsch; (1990)
- [506] S. Brandt. *Datenanalyse*. Mannheim: Bibliographisches Institut AG; (1975)
- [507] R. Zurmühl. *Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker*. Berlin: Springer-Verlag; (1965)
- [508] J. D. Berthelot. *Sur une méthode purement physique pour la détermination des poids moléculaires des gaz et des poids atomiques de leurs éléments*. J. Phys. (1899); 8: 263-274
- [509] R. Clausius. *Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur*. Ann. Phys. (1880); 9: 337-357
- [510] A. Wohl. *Untersuchungen über die Zustandsgleichung*. Z. phys. Chem. (1914); 87: 1-39
- [511] J. A. Beattie. *The Computation of the Thermodynamic Properties of Real Gases and Mixtures of Real Gases*. Chem. Rev. (1949); 44: 141-192
- [512] C. Dieterici. *Ueber den kritischen Zustand*. Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. (1899); 69: 685-705
- [513] J. Himpman. *Die definitive Form der neuen thermischen Zustandsgleichung nebst ihren Stoffkonstanten von über 100 verschiedenen Stoffen*. Mh. Chem. (1955); 86: 259-268
- [514] J. J. Langenfeld, S. B. Hawthorne, D. J. Miller. *Method for Determining the Density of Pure and Modified Supercritical Fluids*. Anal. Chem. (1992); 64: 2263-2266
- [515] Handbuch: *SF-Solver™ – Software for Supercritical Fluid Analysis*. Lincoln (NE): Isco Inc.; (1991)
- [516] D. J. Miller, S. B. Hawthorne, A. A. Clifford, S. Zhu. *Solubility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Supercritical Carbon Dioxide from 313 K to 523 K and Pressures from 100 bar to 450 bar*. J. Chem. Eng. Data (1996); 41: 779-786
- [517] J. Chrastil. *Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases*. J. Phys. Chem. (1982); 86: 3016-3021
- [518] R. Reusch. *Wie in alten Zeiten*. Toolbox (1998); Heft 3: 14-18
- [519] P. Norton, J. Socha. *Peter Norton's Assemblerbuch – Eine meisterhafte Einführung in die Maschinensprache-Programmierung*. Haar: Markt & Technik Verlag AG; (1988)
- [520] C. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Auflage. Weinheim: Verlag Chemie; (1988)



- [521] *Organisch-anorganisches Mikroschichtsystem für optimalen Korrosionsschutz*. Stahl (1994); Heft 6: 54-55
- [522] H. W. Belz. *DELTA-TONE, eine anorganische Beschichtung mit hohen Korrosionsschutzeigenschaften*. Galvanotechnik (1992); 83: 1927-1932
- [523] H. W. Belz. *Hochvernetzte organische Microschicht Delta-Seal*. Galvanotechnik (1994); 85: 3279-3284
- [524] *Delta-MKS: Multifunktionaler Korrosionsschutz europaweit im Einsatz*. Stahl (1999); Heft 2: 66-68
- [525] N. Yoshino, N. Komine, J.-I. Suzuki, Y. Arima, H. Hirai. *Syntheses of Anionic Surfactants Having Two Polyfluoroalkyl Chains and Their Flocculation Ability for Dispersed Magnetite Particles in Water*. Bull. Chem. Soc. Jpn. (1991); 64: 3262-3266
- [526] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage. Stuttgart: Georg Thieme Verlag; (1991)
- [527] H. Friebolin. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH; (1992)
- [528] G. S. Gol'din, K. O. Averbakh, L. A. Nekrasova, A. V. Kisin. *Synthesis of Alkali-Metal Salts of Bis (Fluoroalkyl) Sulfosuccinates*. J. Gen. Chem. USSR (1977); 47: 995-997
- [529] G. S. Gol'din, K. O. Averbakh, L. A. Nekrasova. *Organofluorine Derivatives of Salts of Sulfocarboxylate Esters*. J. Appl. Chem. USSR (1984); 57: 1463-1467
- [530] R. Schmiedl. Telefonische Unterrichtung. Erfurt: Firma UMEX GmbH
- [531] Testbericht Nr. 14229 (Referenznummer: K-5523-1). *Galden MF 300 – Losnummer 3112RG*. Spinetta Marengo: Qualitätskontrolle-Labor – Firma Ausimont S.p.A.
- [532] Germershausen. Telefonische Unterrichtung. Eschborn: Firma Ausimont (Deutschland) GmbH
- [533] K. Fischer. *Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern*. Angew. Chem. (1935); 48: 394-396
- [534] Testbericht (Referenznummer 008650). *Fluorolink 7004 – Losnummer BL 14299*. Spinetta Marengo: Qualitätskontrolle-Labor – Firma Ausimont S.p.A.
- [535] F. Haas. Schriftliche Mitteilung. Eschborn: Firma Ausimont (Deutschland) GmbH
- [536] Gebrauchsanleitung: *Wassergehaltsbestimmungsautomat Modell CA-02*. Düsseldorf: Firma Abimed Analysen-Technik GmbH
- [537] Telefonische Unterrichtung. Darmstadt: Firma Merck KGaA
- [538] D. Plusquellec, F. Roulleau, F. Bertho, M. Lefeuvre. *Chimie des Sucres sans Groupements Protecteurs – I – Esterification Regioselective de l'Hydroxyle Anomere du Lactose, du Maltose et du Glucose*. Tetrahedron (1986); 42: 2457-2467
- [539] K. Ohashi, S. Kosai, M. Arizuka, T. Watanabe, Y. Yamagiwa, T. Kamikawa. *Syntheses of D-Erythro-1-Deoxydihydroceramide-1-sulfonic acid and Phosphosphingoglycolipid Found in Marine Organisms via a Common Precursor*. Tetrahedron (1989); 45: 2557-2570
- [540] J. E. Wynn, M. L. Caldwell, J. R. Robinson, R. L. Beamer, C. T. Bauguess. *Synthesis and Bio-evaluation of a Series of Fatty Acid Esters of p-[N,N-Bis(2-chloroethyl)amino]phenol*. J. Pharm. Sci. (1982); 71: 772-776

- [541] J. H. Bowie, B. J. Stapleton. *Electron Impact Studies. XCVI Negative Ion Mass Spectra of Naturally Occurring Compounds. Nitrophenyl Esters Derived from Long-Chain Acids and Alcohols*. Aust. J. Chem. (1975); 28: 1011-1015
- [542] K. Auwers. *Ueber molekulare Umlagerungen acylierter Amidooxyverbindungen*. Justus Liebigs Ann. Chem. (1904); 332: 159-226
- [543] D. Tommasi, H. David. *Ueber eine Verbindung von Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid*. Justus Liebigs Ann. Chem. (1873); 169: 167
- [544] D. Tommasi, H. David. *Sur une combinaison d'acide picrique et d'anhydride acétique*. C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. (1873); 77: 207-208
- [545] A. Hantzsch. *Constitution und Körperfarbe von Nitro-phenolen*. Chem. Ber. (1906); 39: 1084-1105
- [546] V. J. Traynelis, A. I. Gallagher, R. F. Martello. *Aromatic N-Oxides. III. Reaction of 2-Picoline N-Oxide with Phenyl Acetates*. J. Org. Chem. (1961); 26: 4365-4368
- [547] A. Kirkien-Konasiewicz, A. Maccoll. *The Methanolysis of Nitrophenyl Esters. Part I. The Kinetics of the Transesterification of Picryl Acetate and Benzoate*. J. Chem. Soc. (1964); 1267-1274
- [548] H. Minato, H. Kodama, T. Miura, M. Kobayashi. *Facile Acylation of Nucleophiles with Oxidizing Agent-Thiol Ester Pairs*. Chem. Lett. (1977); 413-416
- [549] V. Macháček, S. Marečková, V. Štěrbá. *Study of Reaction of Substituted Nitrophenyl Acetates and Benzoates with Nucleophiles*. Collect. Czech. Chem. Commun. (1979); 44: 1779-1789
- [550] B. W. Harris, M. D. Coburn, E. P. Papadopoulos. *Reactions of 2-Aminopyridine with Picryl Halides (I)*. J. Heterocyclic Chem. (1976); 13: 845-851
- [551] H. Torii, M. Tasumi. *Vibrational Structure and Temperature Dependence of the Electronic Absorption ( $1^1B_u \leftarrow 1^1A_g$ ) of all-trans- $\beta$ -Carotene*. J. Phys. Chem. (1990); 94: 227-231
- [552] Z. Z. Ho, T. A. Moore, S. H. Lin, R. C. Hanson. *Pressure dependence of the absorption spectrum of  $\beta$ -carotene*. J. Chem. Phys. (1981); 74: 873-881
- [553] E. Ehrenfreund, T. W. Hagler, D. Moses, F. Wudl, A. J. Heeger. *Gap states of iodine-doped  $\beta$ -carotene*. Synth. Met. (1992); 49-50: 77-82
- [554] W. von E. Doering, C. Sotiriou-Leventis, W. R. Roth. *Thermal Interconversions among 15-cis-, 13-cis-, and all-trans- $\beta$ -Carotene: Kinetics, Arrhenius Parameters, Thermochemistry, and Potential Relevance to Anticarcinogenicity of all-trans- $\beta$ -Carotene*. J. Am. Chem. Soc. (1995); 117: 2747-2757
- [555] M. Kuki, Y. Koyama, H. Nagae. *Triplet-Sensitized and Thermal Isomerization of All-Trans, 7-Cis, 9-Cis, 13-Cis, and 15-Cis Isomers of  $\beta$ -Carotene: Configurational Dependence of the Quantum Yield of Isomerization via the  $T_1$  State*. J. Phys. Chem. (1991); 95: 7171-7180
- [556] F. Inagaki, M. Tasumi, T. Miyazawa. *Excitation Profile of the Resonance Raman Effect of  $\beta$ -Carotene*. J. Mol. Spectrosc. (1974); 50: 286-303
- [557] S. Sufrà, G. Dellepiane, G. Masetti, G. Zerbi. *Resonance Raman Spectrum of  $\beta$ -Carotene*. J. Raman Spectrosc. (1977); 6: 267-272
- [558] R.-B. Fang, S.-H. Zhang, W.-H. Zhang. *Determination of solubilities of iodine and sulfur in supercritical  $CO_2$  using chromatographic retention method*. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (1997); 18: 869-872

- [559] R. E. Buckles, J. P. Yuk, A. I. Popov. *The Stability of the Tetramethylammonium Polyiodides in Ethylene Chloride*. J. Am. Chem. Soc. (1952); 74: 4379-4381
- [560] A. D. Awtrey, R. E. Connick. *The Absorption Spectra of  $I_2$ ,  $I_3^-$ ,  $I$ ,  $IO_3^-$ ,  $S_4O_6^{2-}$ . Heat of the Reaction  $I_3^- = I_2 + I$* . J. Am. Chem. Soc. (1951); 73: 1842-1843
- [561] A. E. Lutsikii, V. V. Bocharova. *Influence of Solvents on the Electronic Spectra of Benzene Derivatives*. J. Gen. Chem. USSR (1975); 45: 2684-2690
- [562] S. D. Hamann, M. Linton. *The Influence of Pressure on the Electronic Absorption Spectra of Some Aromatic Molecules and Ions*. Aust. J. Chem. (1975); 28: 701-713
- [563] H. H. Perkampus, I. Sandeman, C. J. Timmons (Hrsg.). *DMS-UV-Atlas organischer Verbindungen*. Weinheim: Verlag Chemie GmbH; (1966-1971)
- [564] S. Radhakrishna, B. D. Sharma. *Electronic and vibrational spectra of  $Cr_2O_7^{2-}$  ions in potassium halide matrices*. J. Chem. Phys. (1974); 61: 3925-3930
- [565] S. Radhakrishna, B. D. Sharma. *Optical and Infrared Properties of Dichromate Ion in Alkali Halides*. Chem. Phys. Lett. (1972); 17: 578-581
- [566] B. V. R. Chowdari, Y. Ravi Sekhar. *Optical Properties of Dichromate Centers in Some Lattices*. Chem. Phys. Lett. (1978); 59: 311-315
- [567] J. H. Lupinski, C. M. Huggins. *The Charge Transfer Complex between  $\beta$ -Carotene and Iodine. I. Synthesis and Optical Spectra*. J. Phys. Chem. (1962); 66: 2221-2223
- [568] J. H. Lupinski. *The Charge Transfer Complex between  $\beta$ -Carotene and Iodine. II. Characterization of Complex*. J. Phys. Chem. (1963); 67: 2725-2728
- [569] C. H. Eugster, C. F. Garbers, P. Karrer. *Carotinoidsynthesen XIII. Über zwei isomere cis- $\beta$ -Carotine mit cis-Konfiguration an „behinderten“ Doppelbindungen*. Helv. Chim. Acta (1953); 36: 1378-1383
- [570] L. Zechmeister, P. Tuzson. *Umkehrbare Isomerisierung von Carotinoiden durch Jod-Katalyse*. Chem. Ber. (1939); 72: 1340-1346
- [571] L. Zechmeister, A. Polgár. *cis-trans Isomerization and Spectral Characteristics of Carotenoids and Some Related Compounds*. J. Am. Chem. Soc. (1943); 65: 1522-1528
- [572] B. H. Hutton, J. M. Perera, F. Grieser, G. W. Stevens. *AOT reverse microemulsions in  $scCO_2$  – a further investigation*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects (2001); 189: 177-181
- [573] R. Brückner. *Reaktionsmechanismen – Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag GmbH; (1996)
- [574] Firma Sigma. *Biochemikalien und Reagenzien für die Life Science-Forschung*. Katalog. Deisenhofen; (1999)
- [575] S. Chafaa, J. Meullemestre, M.-J. Schwing, F. Vierling, V. Böhmer, W. Vogt. *(o-Hydroxyphenyl)methylphosphonic Acids: Spectrophotometric Determination of Their  $pK_a$  Values and of the Deprotonation Sequence*. Helv. Chim. Acta (1993); 76: 1425-1434
- [576] G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussov. *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*. London: Butterworths; (1961)
- [577] M. E. Krahle, G. H. A. Clowes. *Physiological Effects of Nitro- and Halo-Substituted Phenols in Relation to Extracellular and Intracellular Hydrogen Ion Concentration*. J. Cellular Compar. Physiol. (1938); 11: 1-20

- [578] S. D. Hamann, M. Linton. *Influence of Pressure on the Ionization of Substituted Phenols*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 (1974); 70: 2239-2249
- [579] T. Bamberger, J. C. Erickson, C. L. Cooney. *Measurement and Model Prediction of Solubilities of Pure Fatty Acids, Pure Triglycerides, and Mixtures of Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide*. J. Chem. Eng. Data (1988); 33: 327-333
- [580] Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und sonstigen Bedarfsgegenständen (Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz – LMBG) in der Fassung vom 09.09.1997 (BGBl. I, S. 2296), zuletzt geändert durch Artikel 2 § 15 des Gesetzes zur Neuordnung seuchenrechtlicher Vorschriften (Seuchenrechtsneuordnungsgesetz – SeuchRNeuG) vom 20.07.2000 (BGBl. I, S. 1045)
- [581] Verordnung über die Verwendung von Extraktionslösungsmitteln bei der Herstellung von Lebensmitteln (Extraktionslösungsmittelverordnung – ELV) vom 08.11.1991 (BGBl. I, S. 2100), zuletzt geändert durch Artikel 1 der Verordnung zur Änderung der Technische Hilfstoff-Verordnung und zur Änderung der Bedarfsgegenständeverordnung vom 26.11.1998 (BGBl. I, S. 3492)
- [582] Richtlinie 88/344/EWG des Rates der Europäischen Gemeinschaften vom 13.06.1988 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Extraktionslösungsmittel, die bei der Herstellung von Lebensmitteln und Lebensmittelzutaten verwendet werden, ABl. EG Nr. L 157 S. 28 vom 24.06.1988
- [583] Höbel. Schriftliche Mitteilung. Oberschleißheim: Landesuntersuchungsamt für das Gesundheitswesen Südbayern
- [584] Verordnung (EG) Nr. 258/97 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. Januar 1997 über neuartige Lebensmittel und neuartige Lebensmittelzutaten, ABl. EG Nr. L 43 S. 1 vom 14.02.1997
- [585] Verordnung zur Durchführung gemeinschaftsrechtlicher Vorschriften über neuartige Lebensmittel und Lebensmittelzutaten und über die Kennzeichnung von Erzeugnissen aus gentechnisch veränderten Sojabohnen und gentechnisch verändertem Mais sowie über die Kennzeichnung ohne Anwendung gentechnischer Verfahren hergestellter Lebensmittel (Neuartige Lebensmittel- und Lebensmittelzutaten-Verordnung – NLV) in der Fassung vom 14.02.2000 (BGBl. I, S. 124)
- [586] S. Winter. Schriftliche Mitteilung. München: Bayerisches Staatsministerium für Gesundheit, Ernährung und Verbraucherschutz
- [587] Gesetz über technische Arbeitsmittel (Gerätesicherheitsgesetz – GSG) vom 23.10.1992 (BGBl. I, S. 1793), zuletzt geändert durch Artikel 3 Nr. 1 des Gesetzes zur Neuordnung des Energiewirtschaftsrechts vom 24.04.1998 (BGBl. I, S. 730)
- [588] Verordnung über Druckbehälter, Druckgasbehälter und Füllanlagen (Druckbehälterverordnung – DruckBehV) vom 27.02.1980 (BGBl. I, S. 173), zuletzt geändert durch Artikel 6 der Verordnung zur Änderung gefahrgutrechtlicher und anderer Vorschriften (GefÄndV) vom 23.06.1999 (BGBl. I, S. 1435)
- [589] Sechste Verordnung zum Gerätesicherheitsgesetz (Verordnung über das Inverkehrbringen von einfachen Druckbehältern – 6. GSGV) vom 25.06.1992 (BGBl. I, S. 1171), zuletzt geändert durch Artikel 4 der Zweiten Verordnung zur Änderung von Verordnungen zum Gerätesicherheitsgesetz vom 28.09.1995 (BGBl. I, S. 1213)
- [590] Richtlinie 97/23/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29.05.1997 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über Druckgeräte (Richtlinie über Druckgeräte – DruckgeräteRL), ABl. EG Nr. L 181 S. 1 vom 09.07.1997

- 
- [591] Gesetz über die Haftung für fehlerhafte Produkte (Produkthaftungsgesetz – ProdHaftG) vom 15.12.89 (BGBl. I, S. 2198; BGBl. III 400-8), zuletzt geändert durch Artikel 12 des Gesetzes zur Reform des Markenrechts und zur Umsetzung der Ersten Richtlinie 89/104/EWG des Rates vom 21. Dezember 1988 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Marken (Markenrechtsreformgesetz) vom 25.10.1994 (BGBl. I, S. 3082)
- [592] Bürgerliches Gesetzbuch (BGB) vom 18.08.1896 (RGBl. S. 195) in seiner aktuellen Fassung
- [593] Gesetz über die Durchführung von Maßnahmen des Arbeitsschutzes zur Verbesserung der Sicherheit und des Gesundheitsschutzes der Beschäftigten bei der Arbeit (Arbeitsschutzgesetz – ArbSchG) vom 07.08.1996 (BGBl. I, S. 1246), zuletzt geändert durch Artikel 6c des Gesetzes zu Korrekturen in der Sozialversicherung und zur Sicherung der Arbeitnehmerrechte vom 19.12.1998 (BGBl. I, S. 3843)
- [594] Lehrstuhl für Physikalische Chemie / Prof. Dr. B. Dick. Pläne für Spanneisen und Stativsockel. Regensburg: Institut für Physikalische und Theoretische Chemie – Universität Regensburg
- [595] Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH und W. Zimmer. Schaltpläne zum Schalt- und Anzeigenschrank. Grimma: Firma Bio-Ingenieurtechnik GmbH (1997) und Regensburg: Elektronik-Werkstatt Chemie/Pharmazie – Universität Regensburg; (1998)
- [596] W. Zimmer. Schaltpläne zum Luftthermostaten 1312. Regensburg: Elektronik-Werkstatt Chemie/Pharmazie – Universität Regensburg; (1998)



INSPECTION CERTIFICATE/CERTIFICAT DE RECEPTION/ABNAHMEPRUFZEUGNIS /Type 3.1B to BS EN10204:1991(DIN 50049)		Date of Issue Date d'émission Ausgabe Datum		21-APR-97		Cdr. No. 97170180	
				Page 2 of 2			

Customer Order No. No. de Commande Client Auftrag-Nr. des Kunden		14.2.3642		Works Order No. No. de Référence de l'usine Bestell-Nr. des Lieferanten		CB071016	
Product Description Description du Produit Beschreibung des Erzeugnisses		0140.000 MM DIA		Quantity Quantité Lieferrmenge		AS PER INVOICE	
WNT.4571 DIN17440 1996 EN10088-3 1995 ADW2							
Steelmaking Process Mode d'Elaboration Stahherstellungsverfahren		ELECTRIC-VDC		Condition of Material Etat du Matériau Werkstoffzustand SM		TURN SOL TRT	

British Steel Engineering Steels (Exports) Ltd Stocksbridge Works Stocksbridge, Sheffield, S30 5JA Telephone: 0114 288 2361 Fax: 0114 288 5033		AVESTA SHEFFIELD GMBH BRANDENBURGER STRASSE 44 P.O. BOX 3042 4030 RATINGEN-WEST FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY		4 Y5 KM	
--	--	---	--	---------------	--

Cast No No. de Coulée Schmelznummer	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Sn	Ti												
B1338	.067	.32	1.69	.027	.0025	16.90	2.22	12.00			.37												
Test No. No. d'Essai Probe Nr	2 & Rp	Proof Strength Limite à l'écoulement Zugfestigkeit	Yield Strength Limite d'élasticité Zugfestigkeit	Elong % Allongement Bruchdehnung	A	Red. of Area % Réduction de section Bruchdehnung	Hardness Dureté Härte	Impact Résistance Kerbschlagzähigkeit	Tensile Test Specimen Epreuve de Traction Zugprobekörper		Miscellaneous Data Données Diverses Sonstige												
	N/MM2	N/MM2	N/MM2	%	%	%	HB	Charpy Joules	d	Se	Sq	MM	MM	WORKS QUALITY MANUAL REF AAA.4.00.a.000 REV 0.01									
98921	282	324	579	52.0	74.4	149	231	242	233	11.30	100.3	56.00	LONGI										



Heat Treatment Traitements Thermiques Wärmebehandlung	These results are certified by Stocksbridge Works Les données ci-dessous sont certifiées par Stocksbridge Works Original Certificate carry a BLUE logo in this box.										 Signed:  Approved Signature Per British Steel Engineering Steels Stocksbridge Works Certificate Design Reference PEAC0505191607	
---	---	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Abbildung VII.2: Werkstoffzertifikat zum Druckbehältermaterial (Seite 2/2).

**SAAR BLANKSTAHL**  
GmbH  
Werk Homburg

Postfach 1554

D-66406 Homburg

Homburg, den 12.06.97

Wista Stahlhandel GmbH

Postfach 7007

58434 Witten

**Abnahmeprüfzeugnis 3.1.B/ C.C.P.U./ Inspection Certificate**  
Gemäß/Selon/According DIN EN 10204

Nr. / No. : 97.123

Werksauftrag  
Commande Usine : 9105535  
Mill Order

Bestellung Nr./ Commande No./ Order No. : 56.936

Werkstoff/ Nuance/ Grade : CK 35 V+K+S Quenched and tempered, stress relieved,  
Trempe-revenu, détendu

Lieferbedingungen/Specifications : DIN 17240, AD-W7, TRD 106, TRB 100  
Tol.: DIN 671

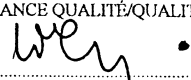
Nr. No	Gewicht Poids Weight	Charge Coulee Melt No	Abm. Dimens.	Zugversuch Essai de Traction Ø 10,66 Tensile Test						Kerbschlagversuch Essai de résilience Impact test			
				Lage Pos.	R <sub>eH</sub> N/mm <sup>2</sup>	R <sub>p0.2</sub> N/mm <sup>2</sup>	R <sub>m</sub> N/mm <sup>2</sup>	A5 %	Z %	Type	Temp °C	Einzelwerte Valeurs individuelles Individual Values	Mittel Moyenne Average
Sollwerte/Valeurs imposées/ Requirements				L		≥ 280	500- 650	≥ 22	≥ 45	ISO- V	RT		
01	5257 Gesamt- Erz.- Menge	744413	rd. 10,68 +0 -0,043			413 421	581 590	26,4 26,1	75,0 73,0			- -	- -
SCHMELZANALYSE-ANALYSE SUR COULEE - HEAT ANALYSIS													
SCHMELZEN NR. No. DE COULEE HEAT No.		C	Si	Mn	P	S						ERSCHMELZUNGSART MODE D'ELABORATION PROCESS	
SOLLWERTE VALEURS IMPOSEES SPECIFICATIONS		.320 .390	.150 .350	.500 .800	.035	.035							
744413		0,376	0,188	0,676	0,017	0,031						Y	
HÄRTEPRÜFUNG AM STAB / DURETE SUR BARRES / HARDNESS ON BARS : 180-184 HBS													
MAB- u. BESICHTIGUNGSKONTROLLE/ ASPECT ET DIMENSIONS/INSPECTIONS : OHNE BEANSTANDUNG/SATISFAISANT WITHOUT OBJECTIONS													
SAAR BLANKSTAHL GMBH WERK HOMBURG QUALITÄTSSICHERUNG/ASSURANCE QUALITÉ/QUALITY CONTROL						 Der Werkssachverständige / Chef du Contrôle / Quality Manager							
Anlage													

Abbildung VII.3: Werkstoffzertifikat zum Material der Dehnschraffen nach  
DIN 2510-4.



## VII.2 Technische Zeichnungen

Alle Längenmaße der Zeichnungen dieses Unterkapitels sind in der Einheit mm angegeben. Um bilderübergreifend auf Schnittzeichnungen, Ausschnittsdarstellungen und Detailzeichnungen verweisen zu können, wurden mehrere Kurzbezeichnungen vergeben. Einige Körper, Werkstücke und Details werden durch einen oder zwei charakteristische Großbuchstaben gekennzeichnet. Eine Übersicht hierüber gibt Tabelle VII.1. Außerdem sind dort die Abbildungsnummern und Auffindungsorte der entsprechenden Zeichnungen gegeben. Die Kleinbuchstaben s und w wurden nur in Kurzbezeichnungen von Schnittdarstellungen verwendet. Diese kleinen Buchstaben folgen auf die Großbuchstaben und verdeutlichen, ob es sich um einen waagerechten oder senkrechten Schnitt handelt. Bei den Kurzbezeichnungen für sehr ähnliche Gegenstände oder für verschiedene Schnitte gleicher räumlicher Orientierung an ein und demselben Körper wurden zusätzlich noch laufende Nummern angehängt.

Charakteristische Großbuchstaben	Gegenstand	Abbildung	Seite
AS	Adapterstück	VII.28	498
BE	Befülleinsatzstück	VII.28	498
D	Deckel	VII.13-VII.15	484-486
DE	Dreheinsatzstück	VII.28	498
DS	Druckschraube	VII.20	490
E	Einzelheit	VII.11, VII.12	483
ES	Einsatzstück	VII.28	498
FH	Filterhalter	VII.41	510
H	Hohlzylinder	VII.5-VII.10	477-482
IB	Irisblende	VII.38	508
KA	Kugelhahnanschluß	VII.28	498
KH	Kugelhahn	VII.27	497
LA	Lichtleiteradapter	VII.23	493
LF	Lichtleiterfixiervorrichtung	VII.43	512
LG	Lampengehäuse	VII.34	504
LH	Linsenhalterungsschraubstück	VII.24	494
LL	Lichtleiter	VII.25	495
LR	Lochblendenrohr	VII.36	506
LS	Linsenfokussiersystem	VII.37	507
M	Mutter	VII.17	487
RD	Referenzlichtdetektor	VII.42	511
RF	Reflexionsfilter	VII.41	510
RP	Rasterplatte	VII.44	513
S	Schraube	VII.16	487
SE	Spanneisen	VII.45	514
SF	Sichtfenstereinheit	VII.19, VII.22	489, 492
SH	Strahlteilerhalter	VII.40	509
SR	Schraubring	VII.24	494
SS	Stativsockel	VII.45	514
ST	Sitzträger	VII.28	498
SU	Strahlunterbrecher	VII.35	505

Tabelle VII.1: Vergebene KennungsgröÙbuchstaben für Gegenstände sowie Abbildungsnummern und Auffindungsorte der entsprechenden Zeichnungen.

## VII.2.1 Druckbehälter

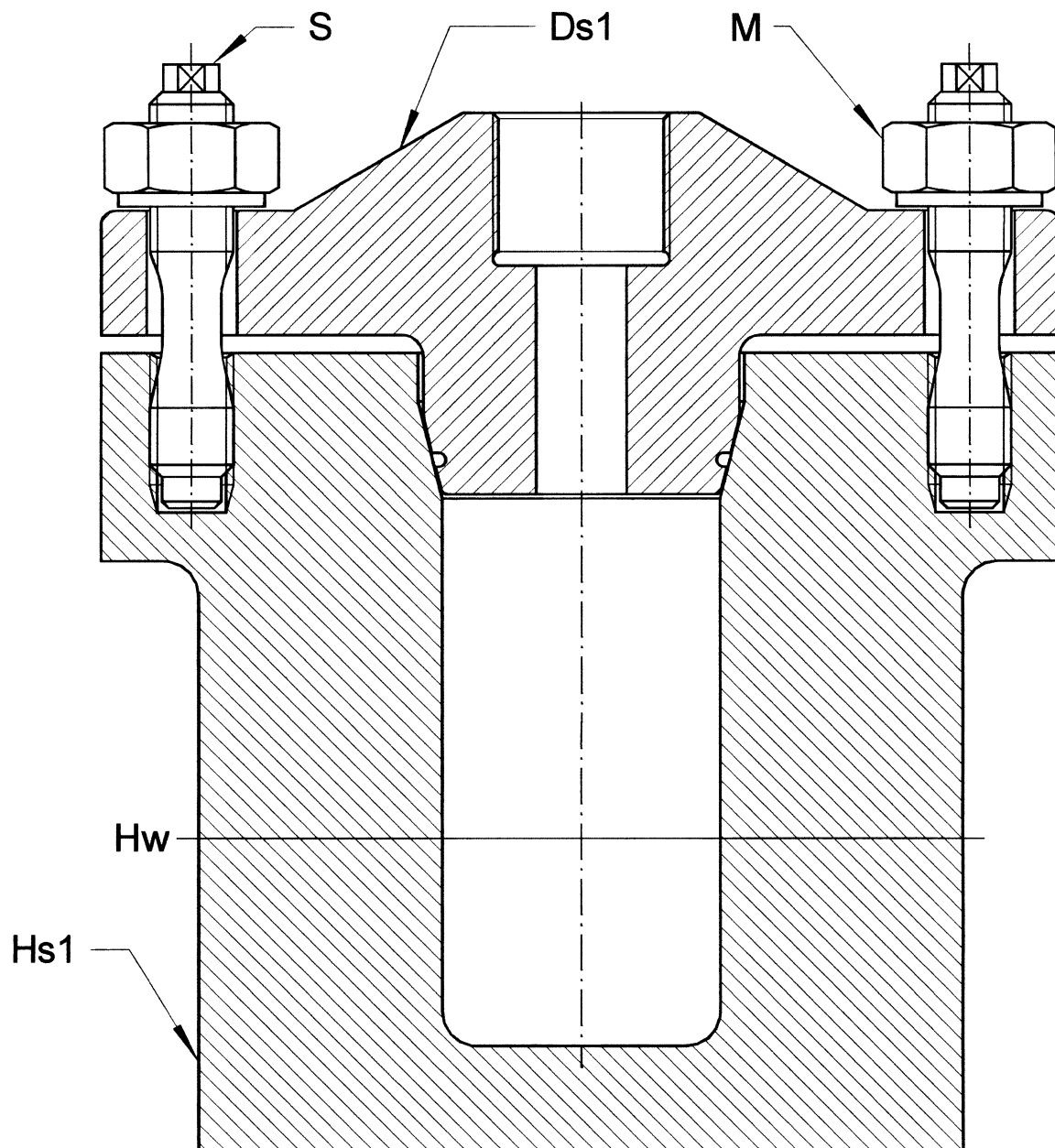


Abbildung VII.4: Senkrechter Schnitt durch den verschlossenen Autoklaven entlang einer Ebene durch zwei gegenüberliegende Verschraubungen.

## VII.2.2 Dickwandiger Hohlzylinder des Autoklaven

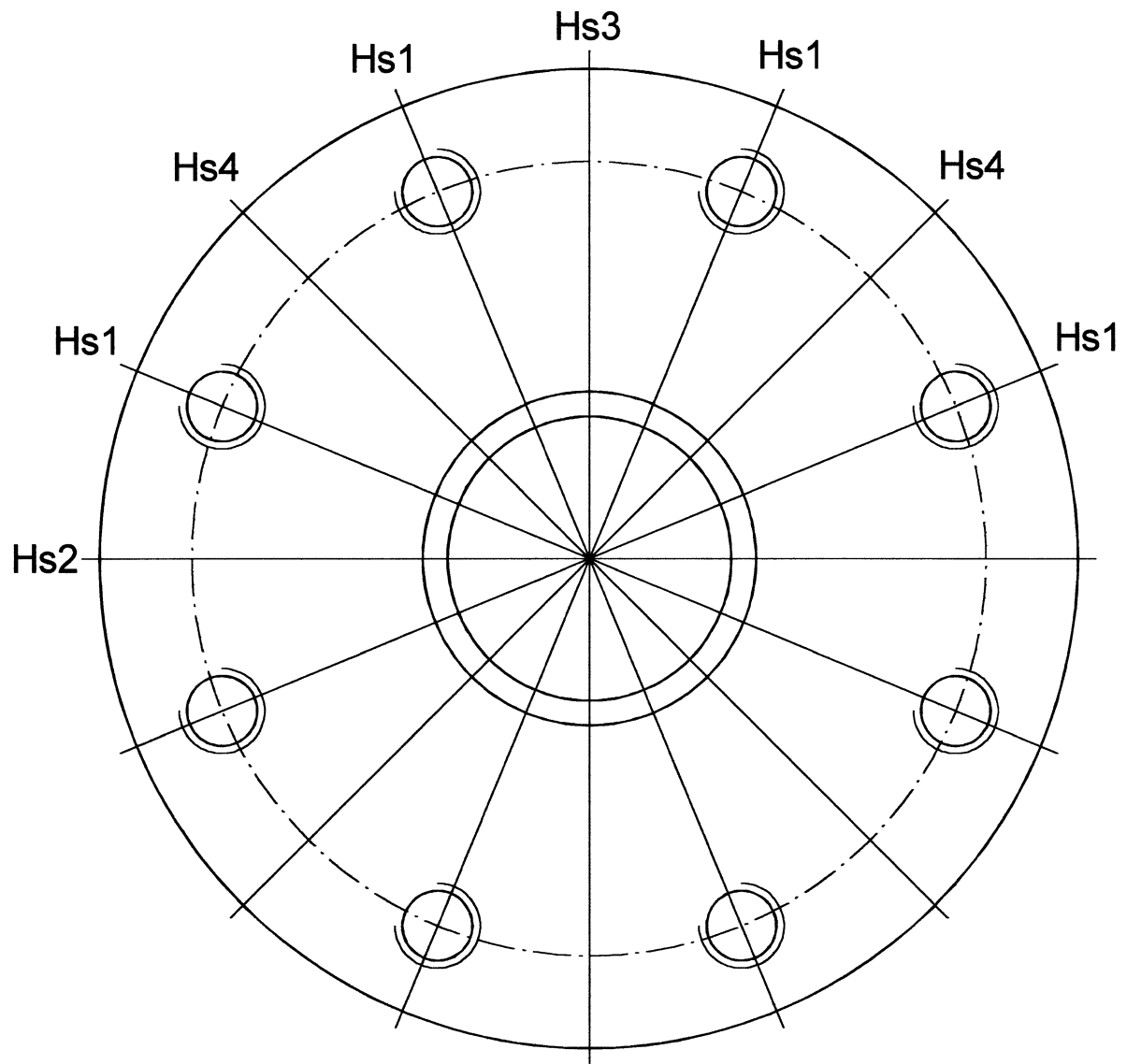


Abbildung VII.5: Draufsicht auf die Oberseite des dickwandigen Hohlzylinders.

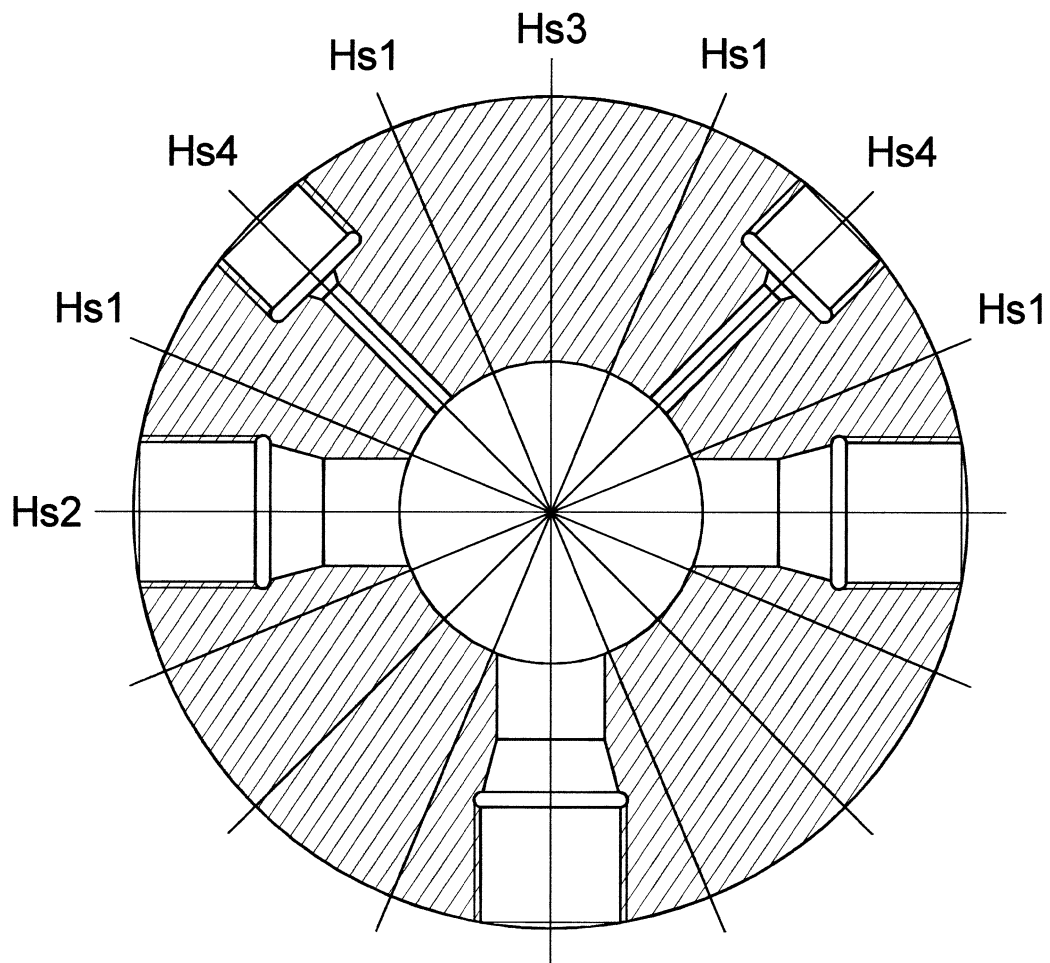


Abbildung VII.6: Waagrechter Schnitt durch den dickwandigen Hohlzylinder in einer Höhe von 45 mm über der äußeren Grundfläche (Bezeichnung: **Hw**).

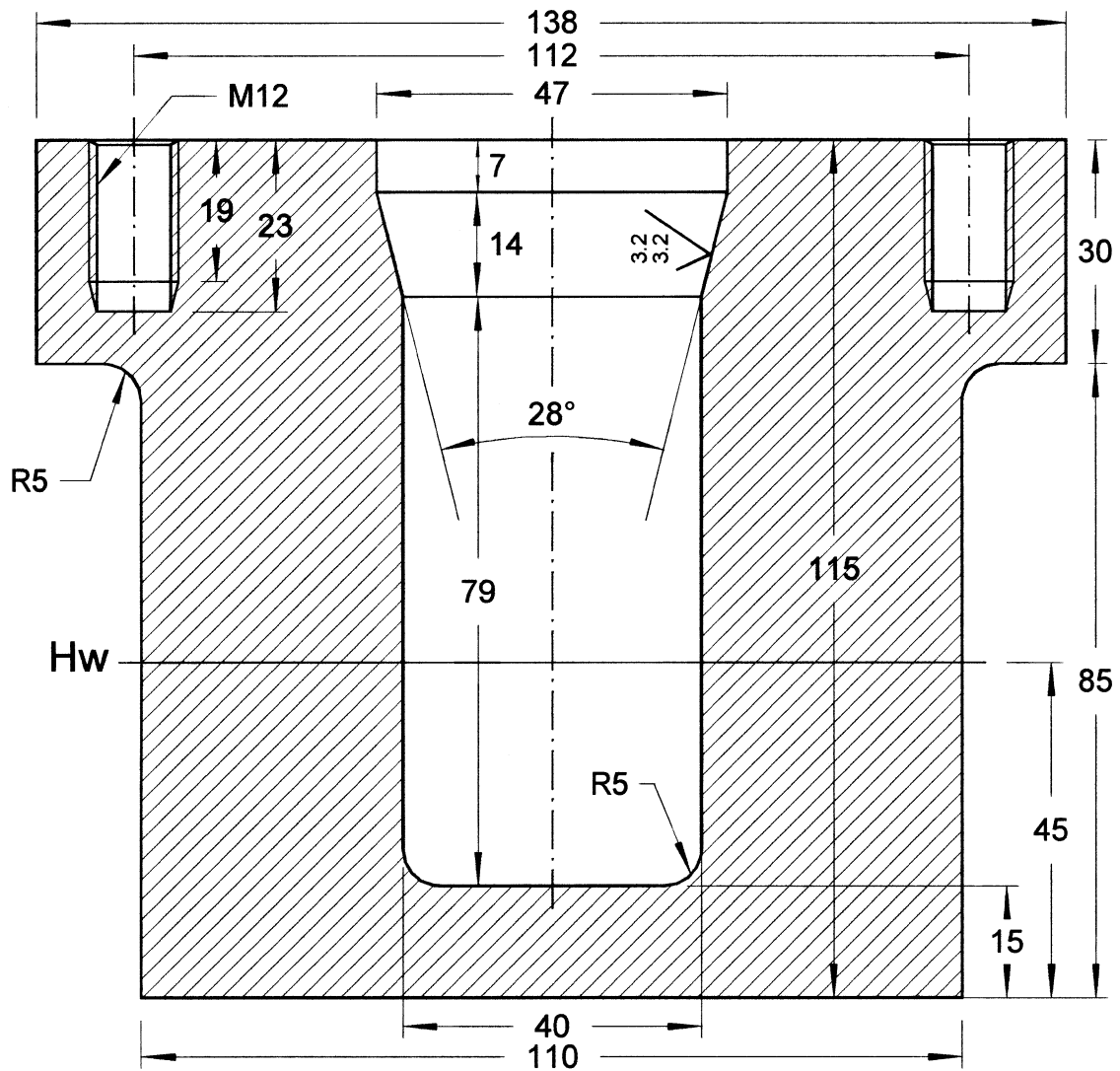


Abbildung VII.7: Senkrechter Schnitt durch den dickwandigen Hohlzylinder entlang einer Ebene durch zwei gegenüberliegende Einschraublöcher für Dehnschaftschrauben (Bezeichnung: **Hs1**).

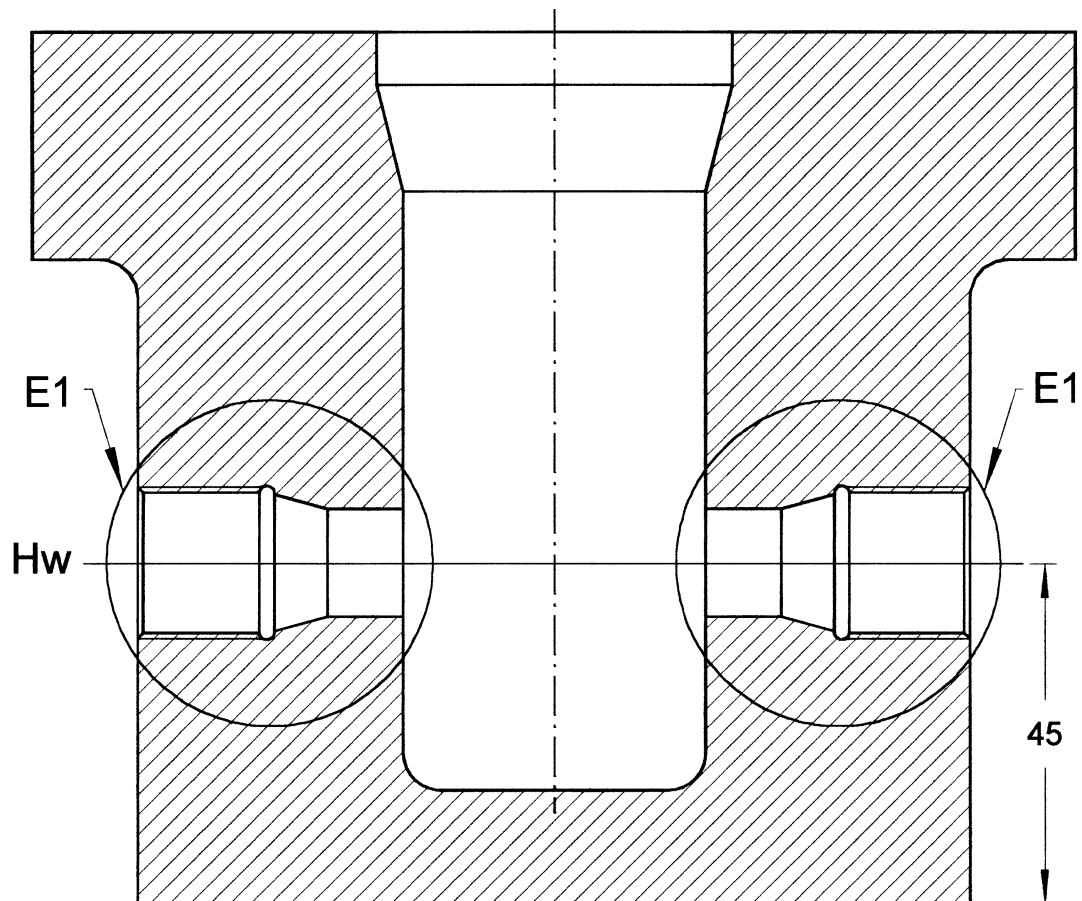


Abbildung VII.8: Senkrechter Schnitt durch den dickwandigen Hohlzylinder entlang der Ebene durch die beiden gegenüberliegenden Sichtfenster (Bezeichnung: **Hs2**).

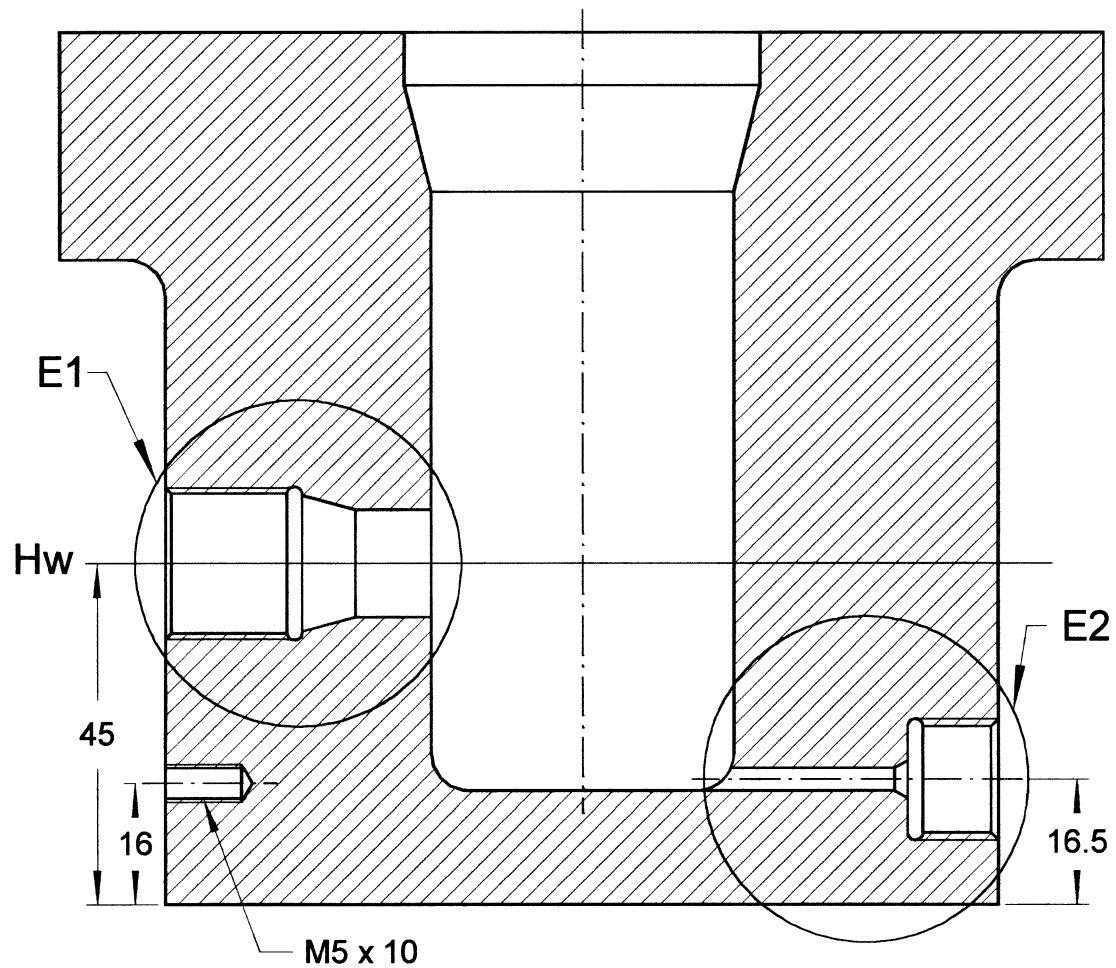


Abbildung VII.9: Senkrechter Schnitt durch den dickwandigen Hohlzylinder entlang der Ebene durch das frontale Sichtfenster und den rückwärtigen Bodenablaß (Bezeichnung: **Hs3**).

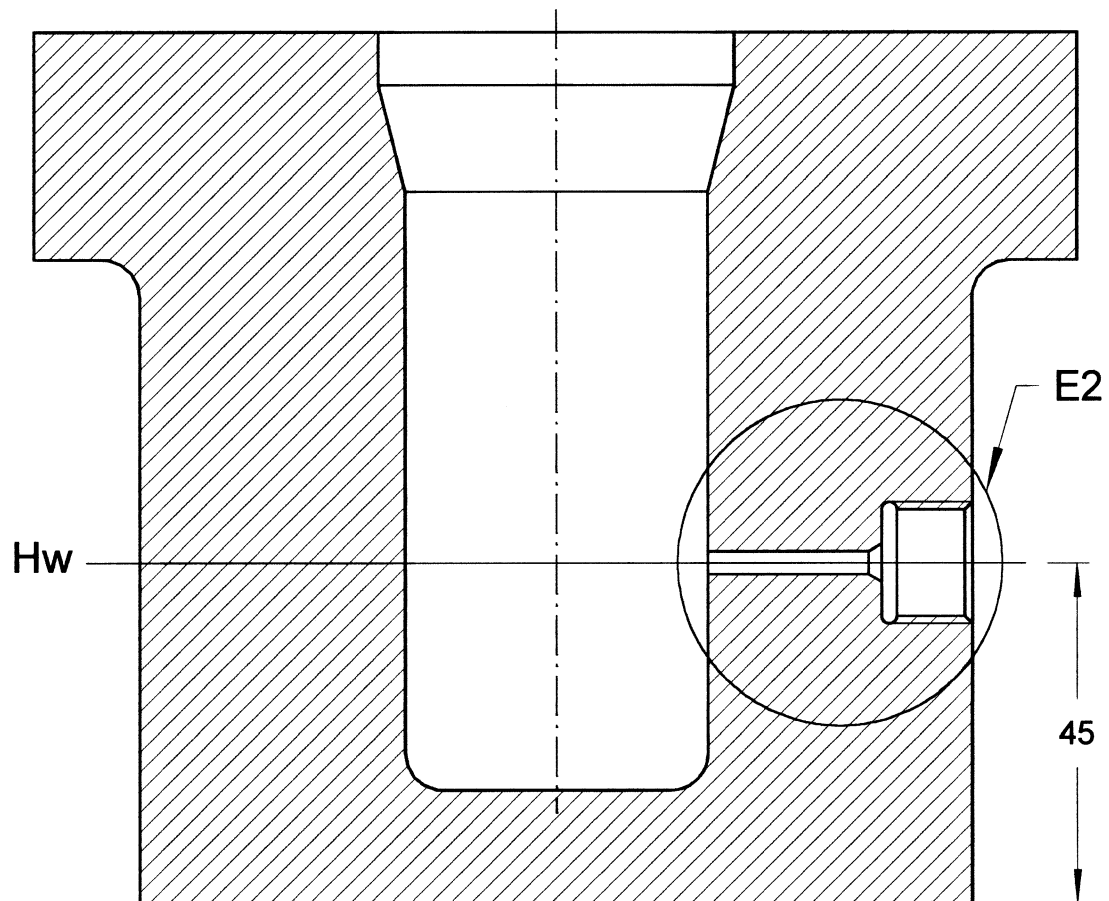


Abbildung VII.10: Senkrechter Schnitt durch den dickwandigen Hohlzylinder entlang einer Ebene durch eine rückwärtige Anschlußverschraubung (Bezeichnung: **Hs4**).



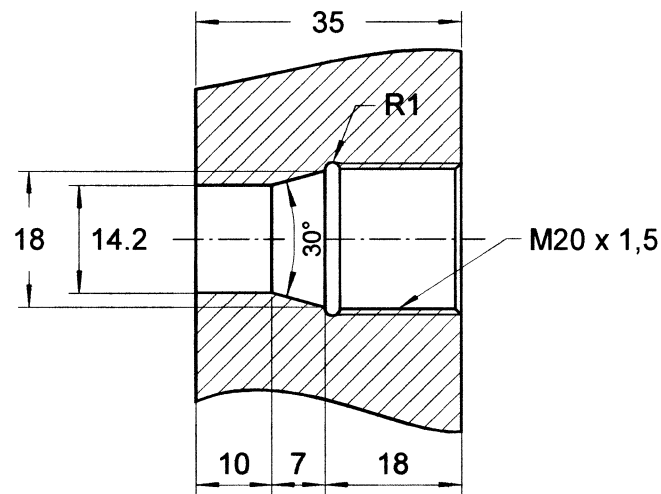


Abbildung VII.11: Sichtfensterbohrung in der Wandung des Hohlzylinders als Einzelheit (Bezeichnung: **E1**).

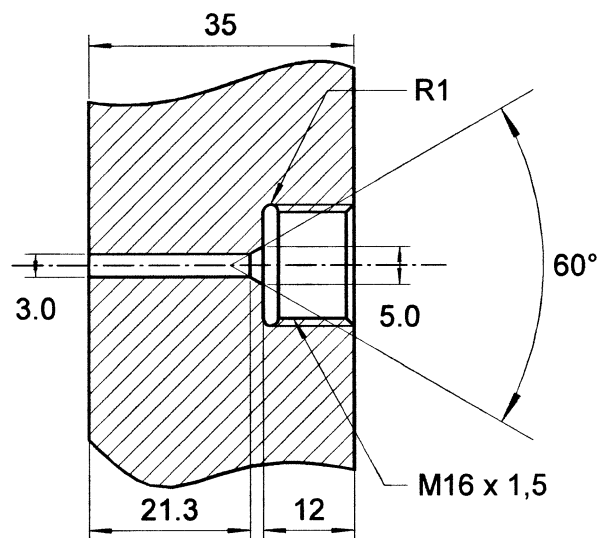


Abbildung VII.12: Zellwanddurchführung mit Hochdruckverschraubungsanschluß in der Wandung des Hohlzylinders als Einzelheit (Bezeichnung: **E2**).

Die Maße des Anschlusses selbst gelten in gleicher Weise für die Verschraubungsbohrungen des Deckels (siehe senkrechten Deckelschnitt Ds2).

## VII.2.3 Autoklavendeckel

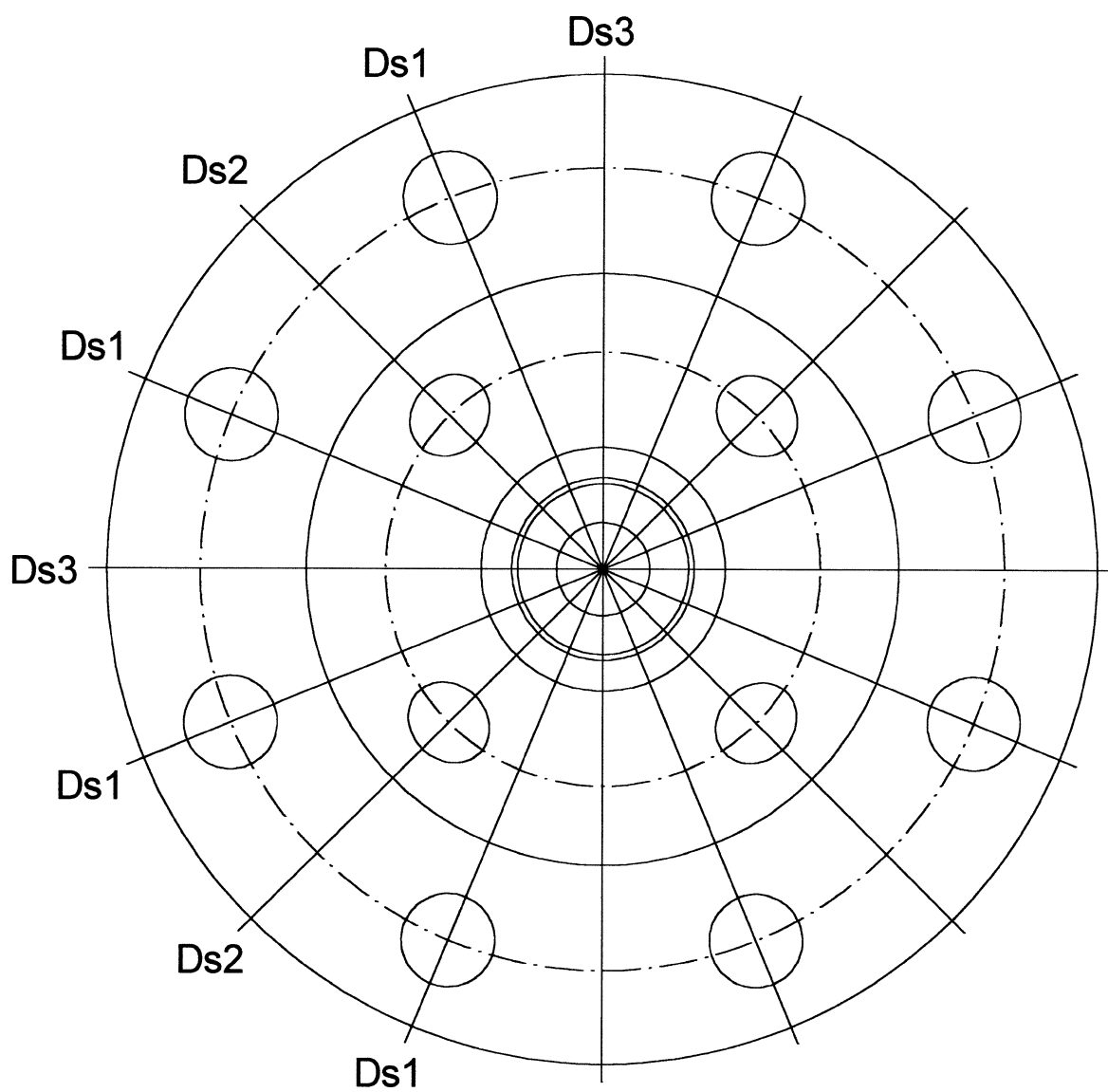


Abbildung VII.13: Draufsicht auf die Oberseite des Autoklavendeckels.

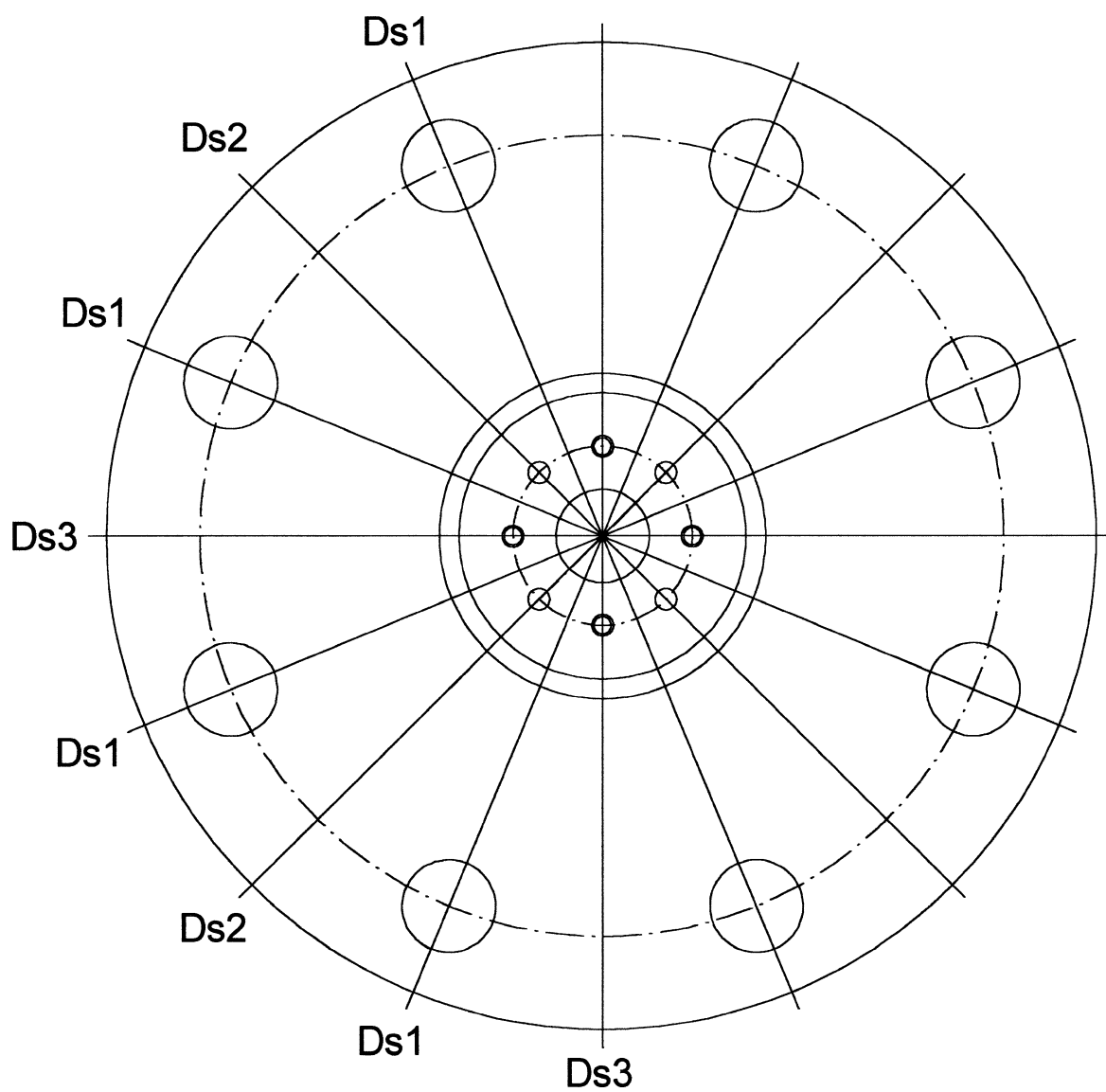


Abbildung VII.14: Draufsicht auf die Unterseite des Autoklavendeckels.

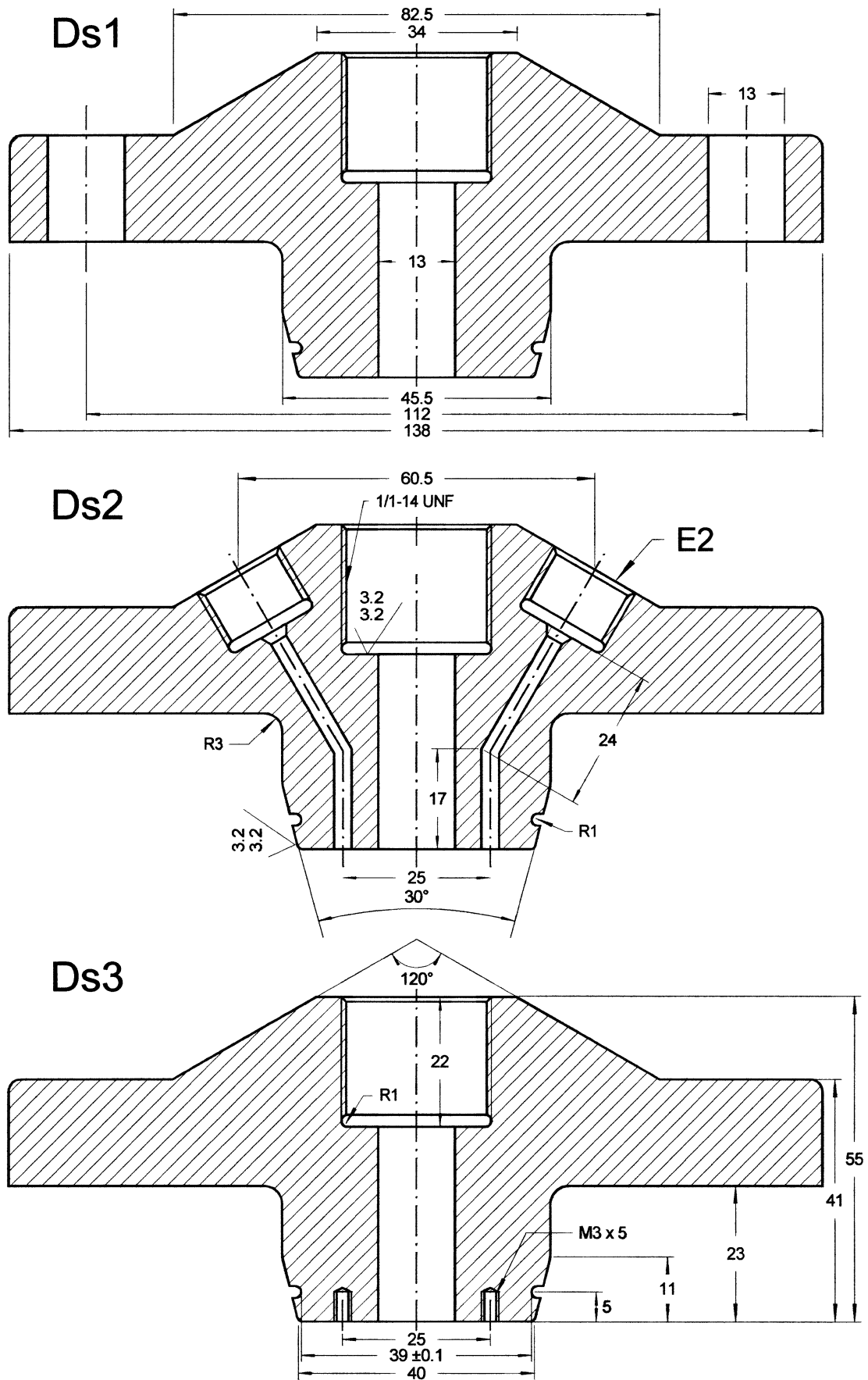


Abbildung VII.15: Senkrechte Schnitte durch den Druckbehälterdeckel.

## VII.2.4 Dehnschaftschrauben und zugehörige Muttern

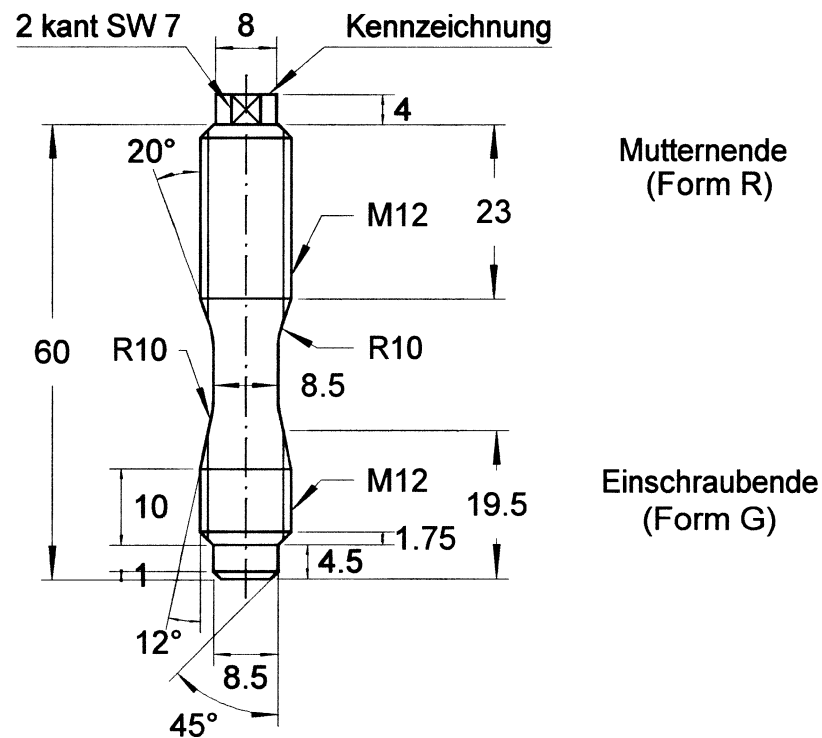


Abbildung VII.16: Schraubenverbindung mit Dehnschaft GR M12x60 nach DIN 2510-4 [440] (Bezeichnung: **S**).

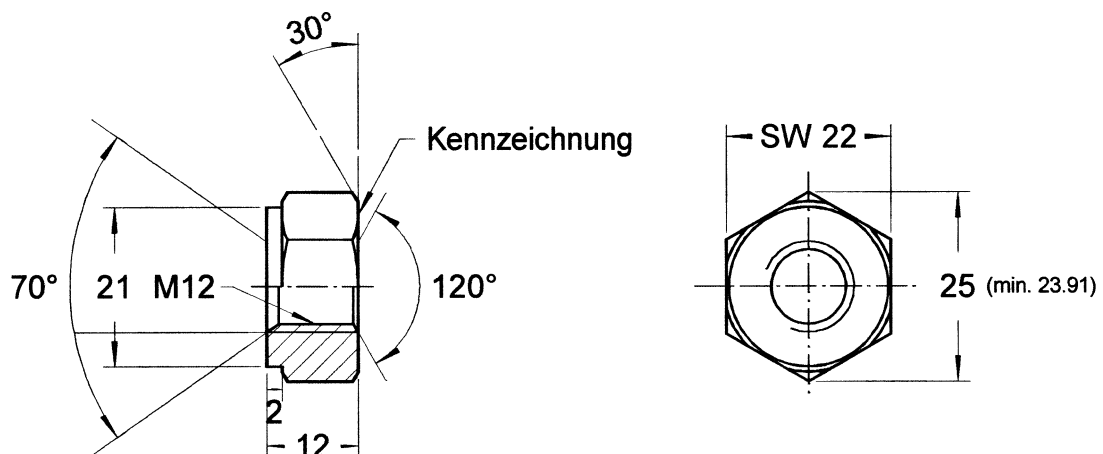


Abbildung VII.17: Sechskantmutter NF M12 nach DIN 2510-5 [446] (Bezeichnung: **M**).

## VII.2.5 Vorderes Sichtfenster des Druckbehälters

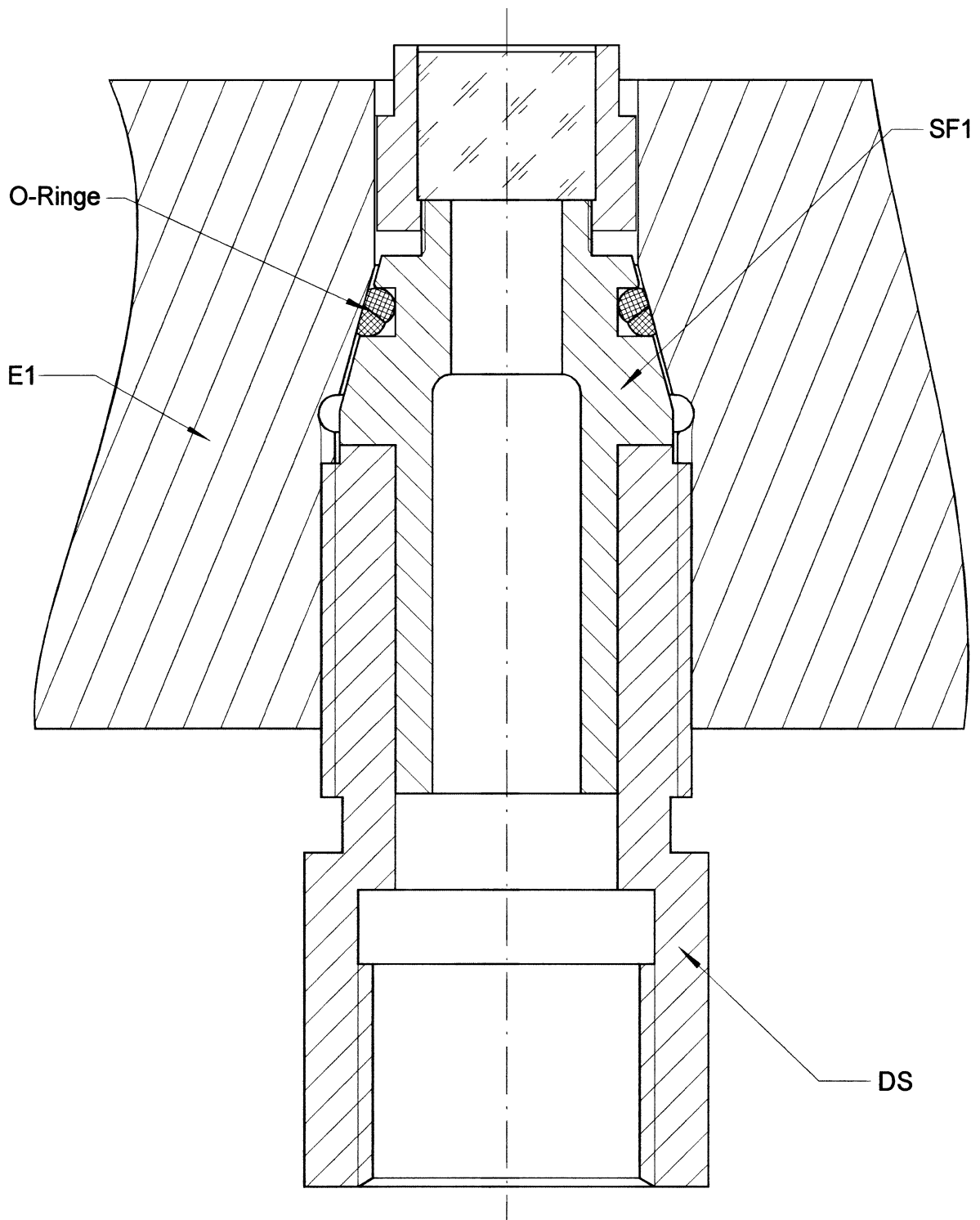


Abbildung VII.18: Vorderes Sichtfenster im Druckbehälter.

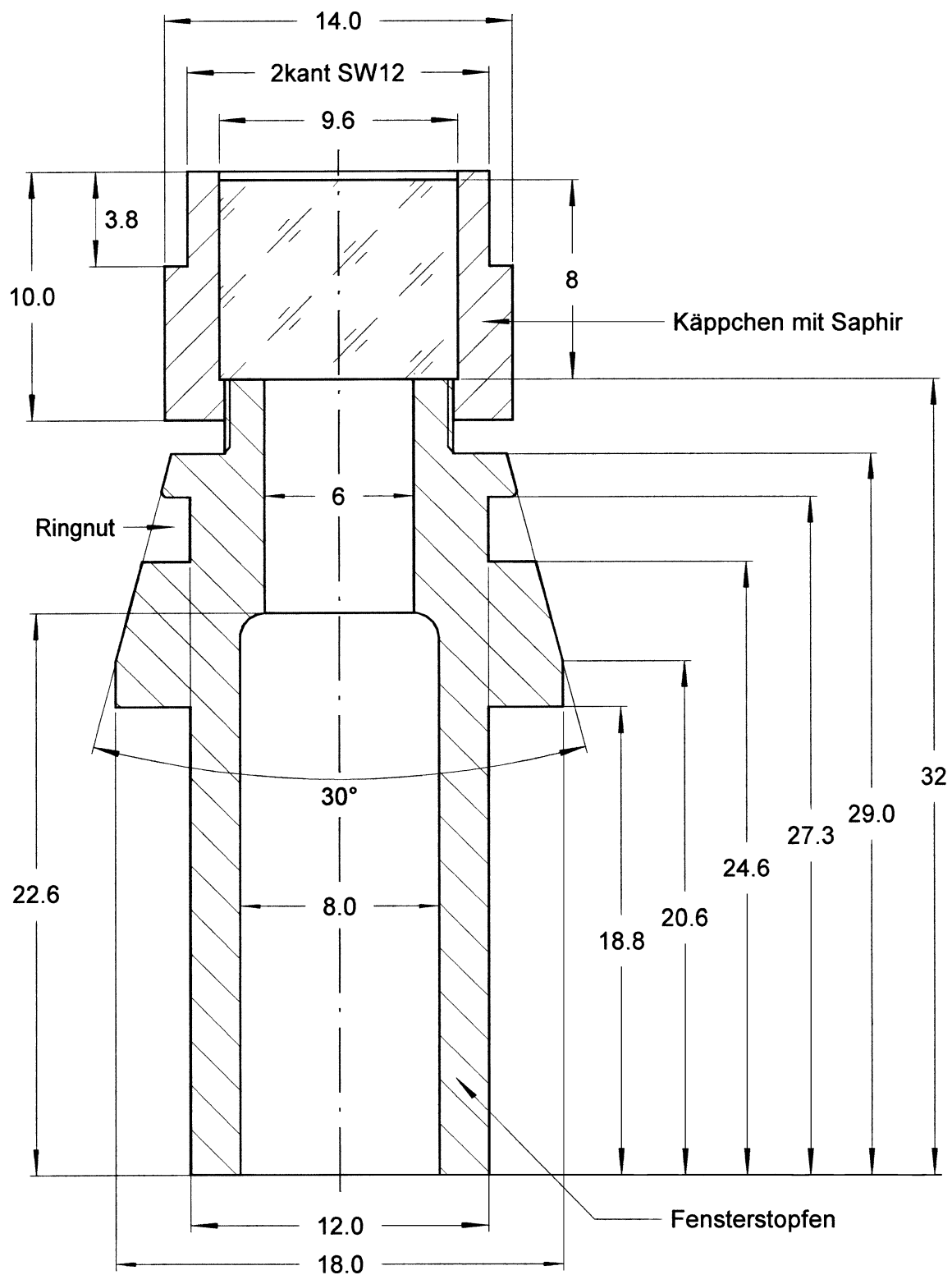


Abbildung VII.19: Sichtfenstereinheit für Druckbehälter mit O-Ring-Dichtung im Originalzustand (Firma SITEC; Art.-Nr.: 742.0021) [387]  
(Bezeichnung: SF1).

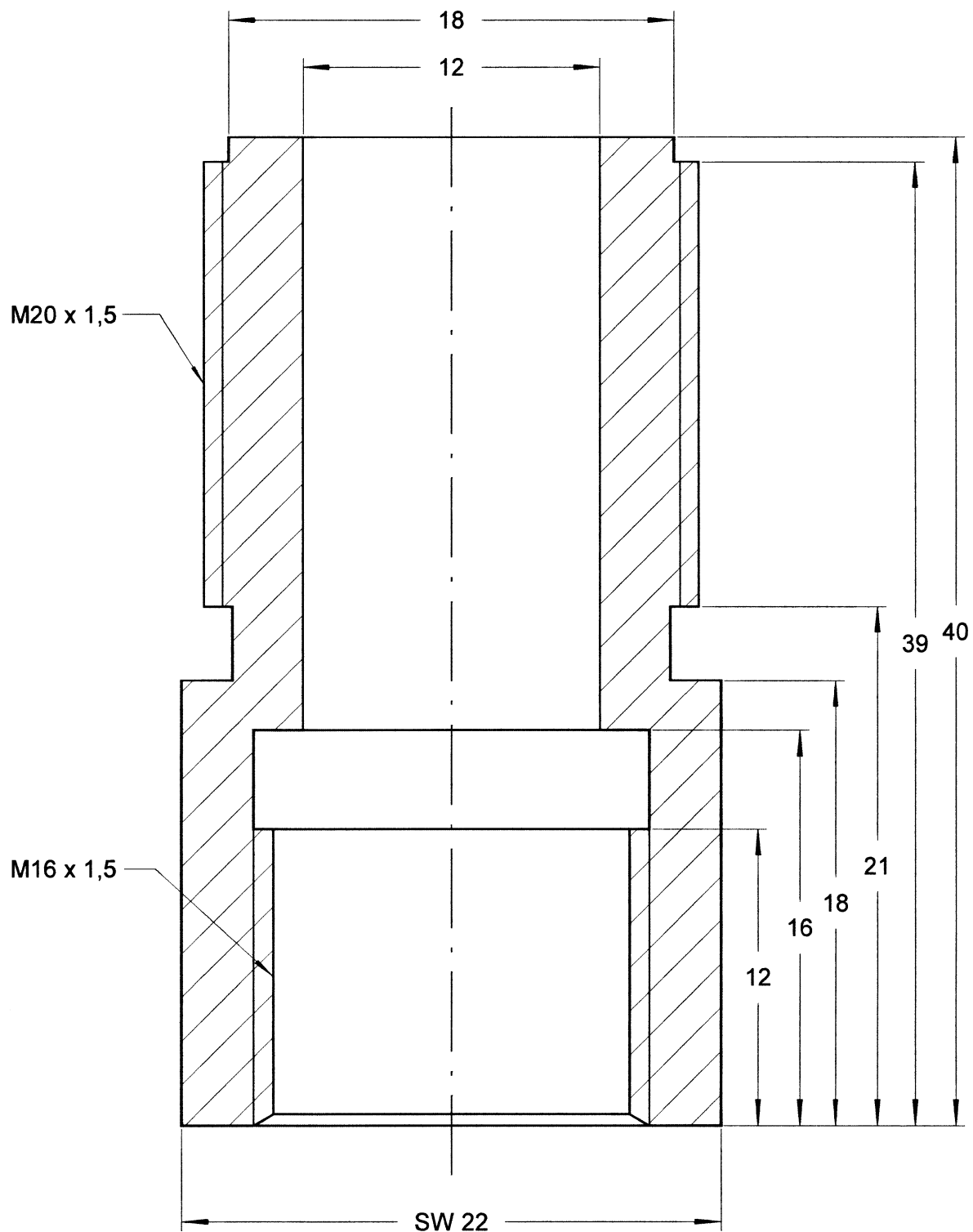


Abbildung VII.20: Druckschraube des vorderen Sichtfensters  
(Bezeichnung: **DS**).



## VII.2.6 Seitliche Sichtfenster des Druckbehälters

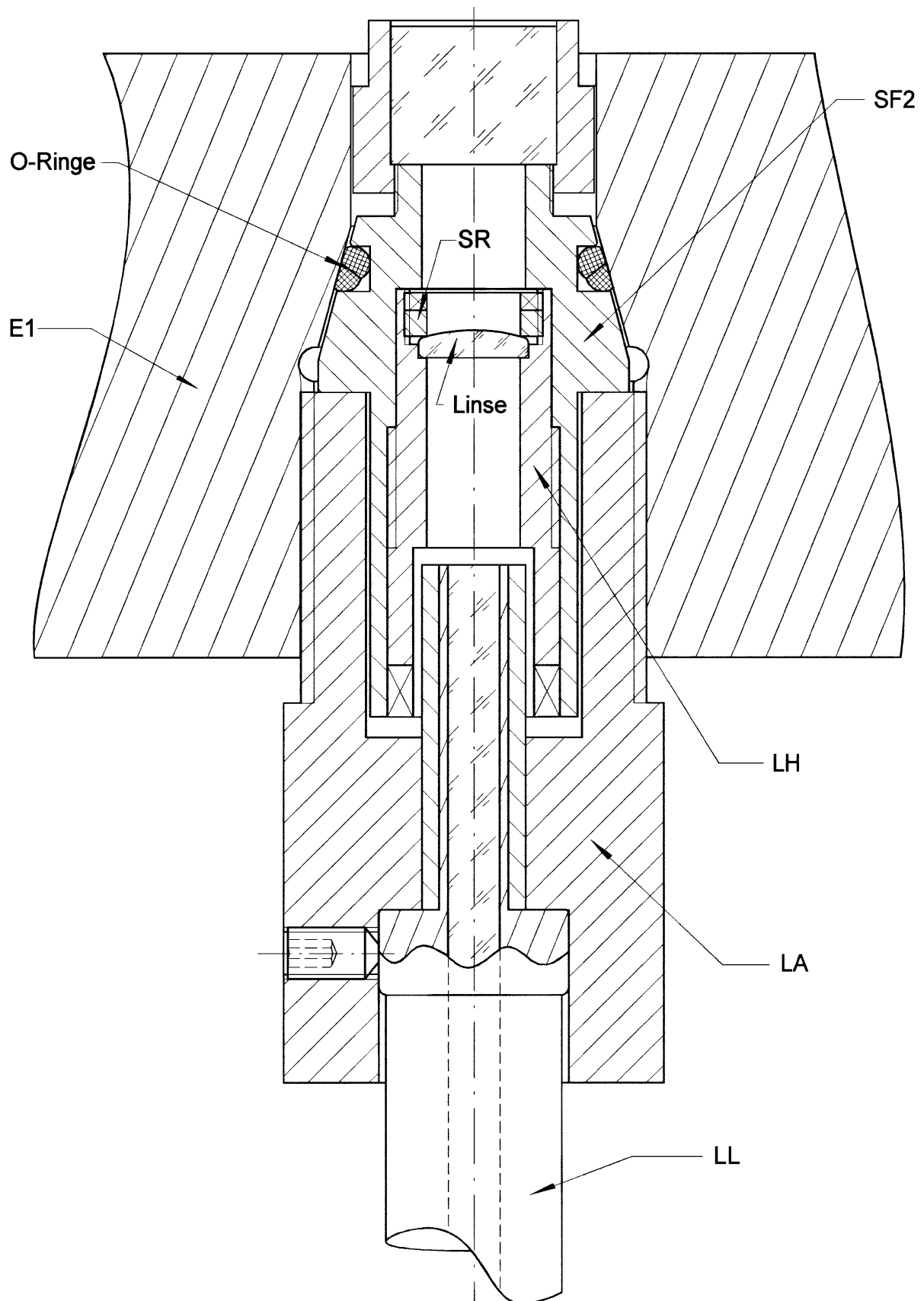


Abbildung VII.21: Seitliches Sichtfenster im Druckbehälter mit eingebauter Linse und angestecktem Lichtleiter.

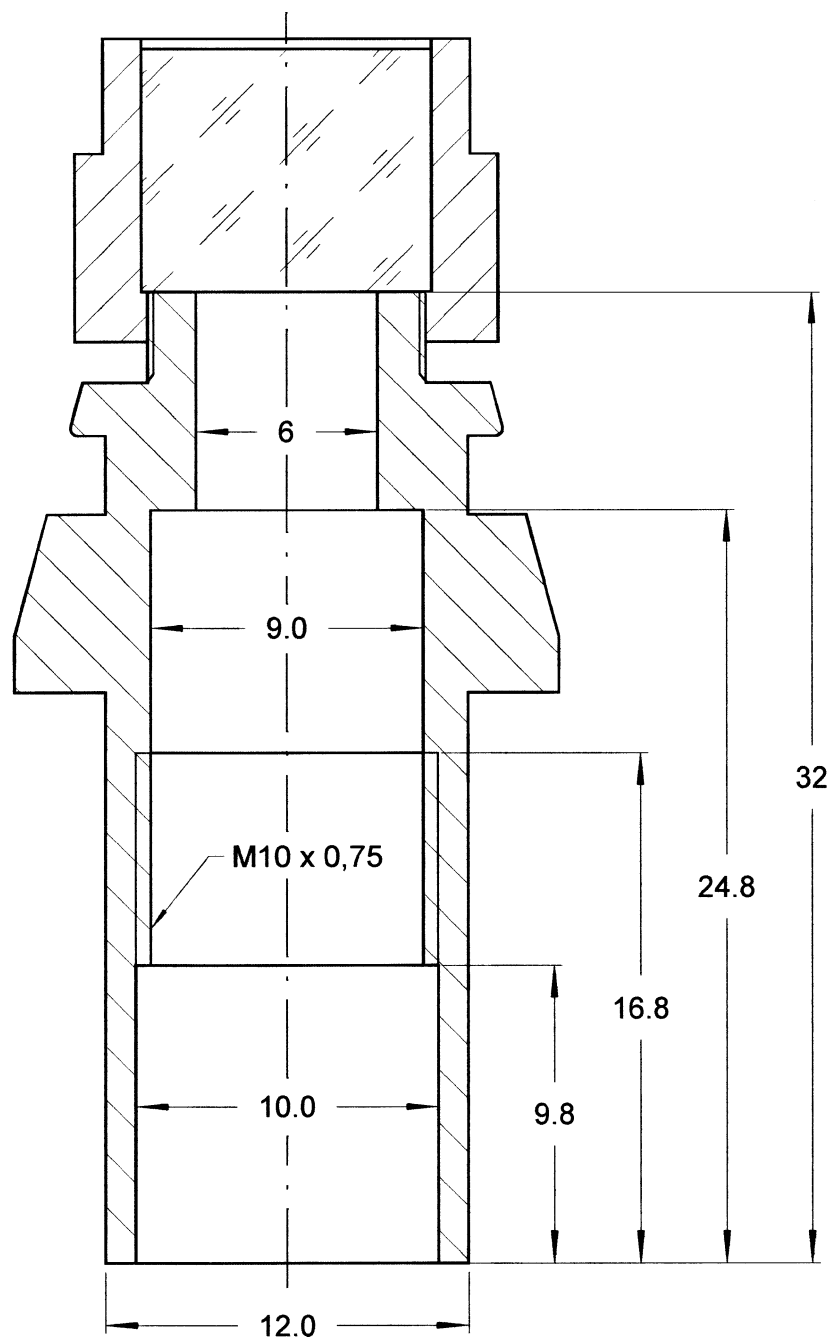


Abbildung VII.22: Sichtfenstereinheit (Firma SITEC; Art.-Nr.: 742.0021) [387] nach feinmechanischer Bearbeitung (Bezeichnung: **SF2**).

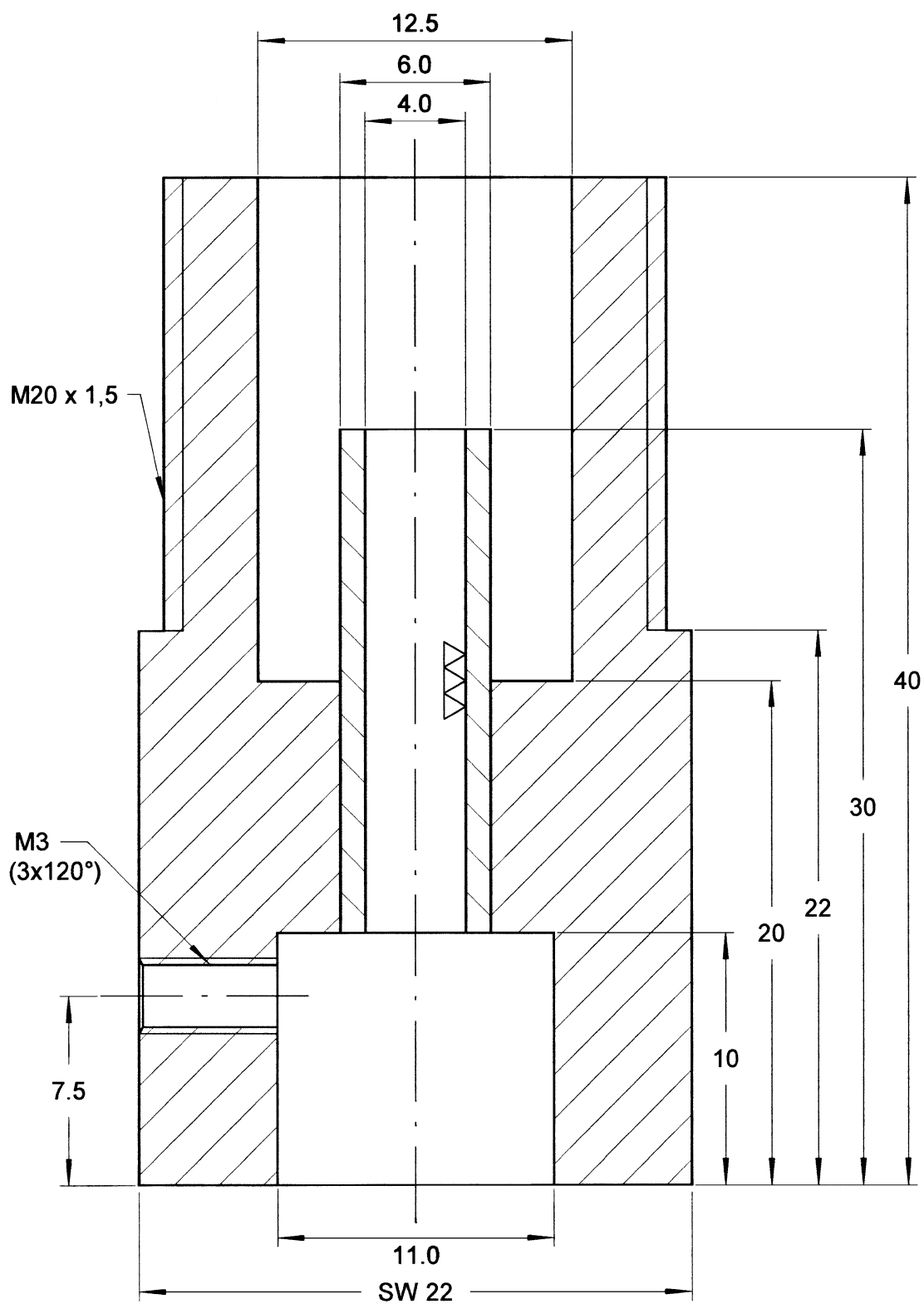


Abbildung VII.23: Lichtleiteradapter und Druckschraube der seitlichen Sichtfenster (Bezeichnung. LA).

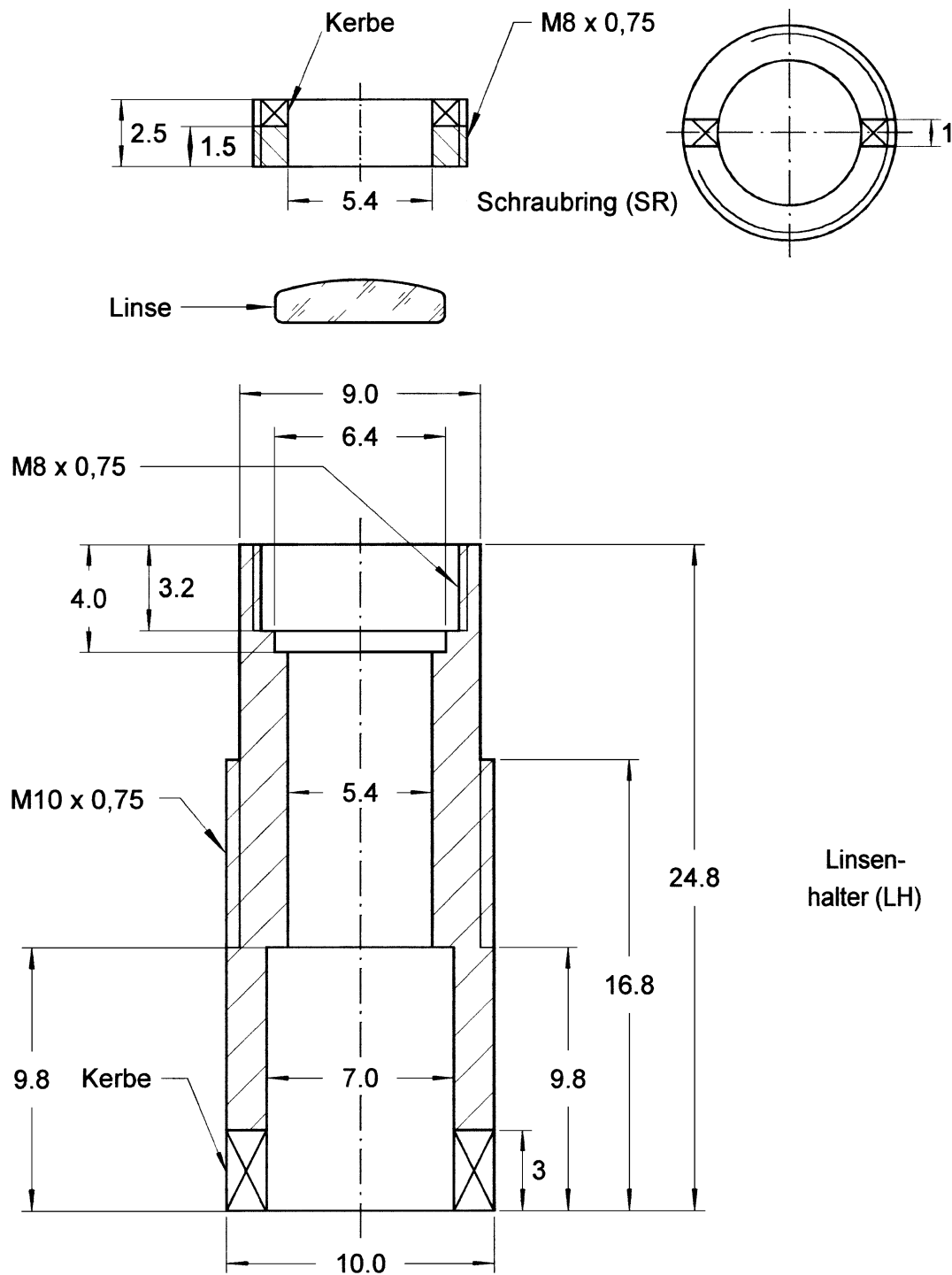


Abbildung VII.24: Linsenhalter (Schiffchen) und Schraubring zur Fixierung einer Linse (Bezeichnungen: LH und SR).

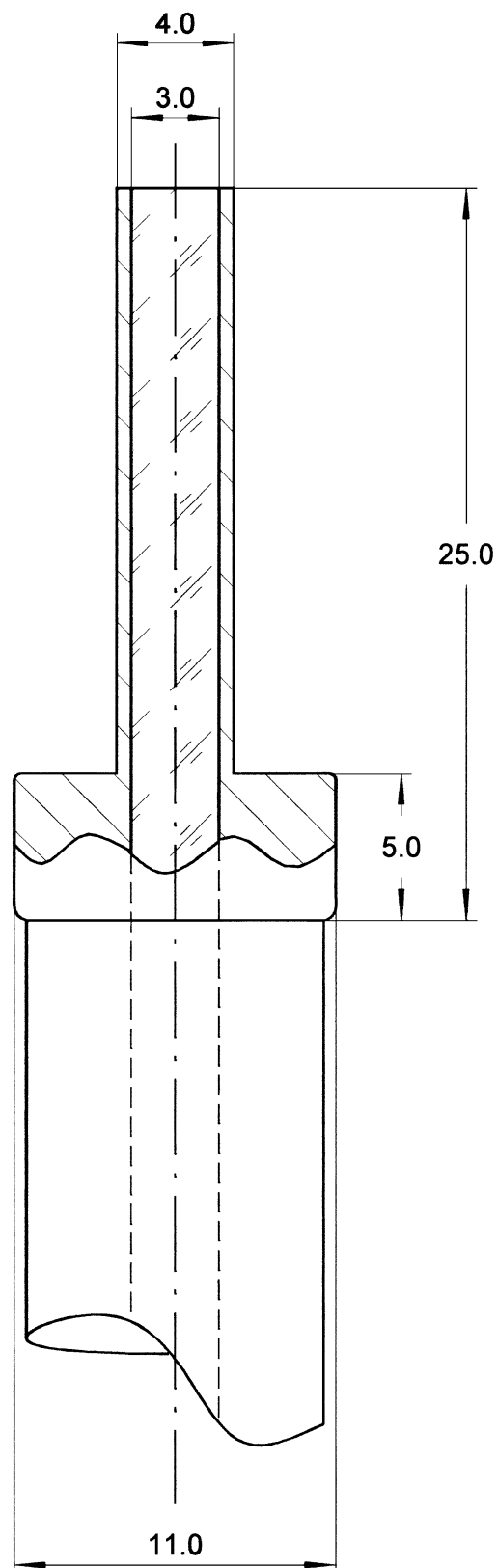


Abbildung VII.25: Endhülse eines Lichtleiters (Firma Zeiss)  
(Bezeichnung: **LL**).

## VII.2.7 Kugelhahn und Einsatzstücke

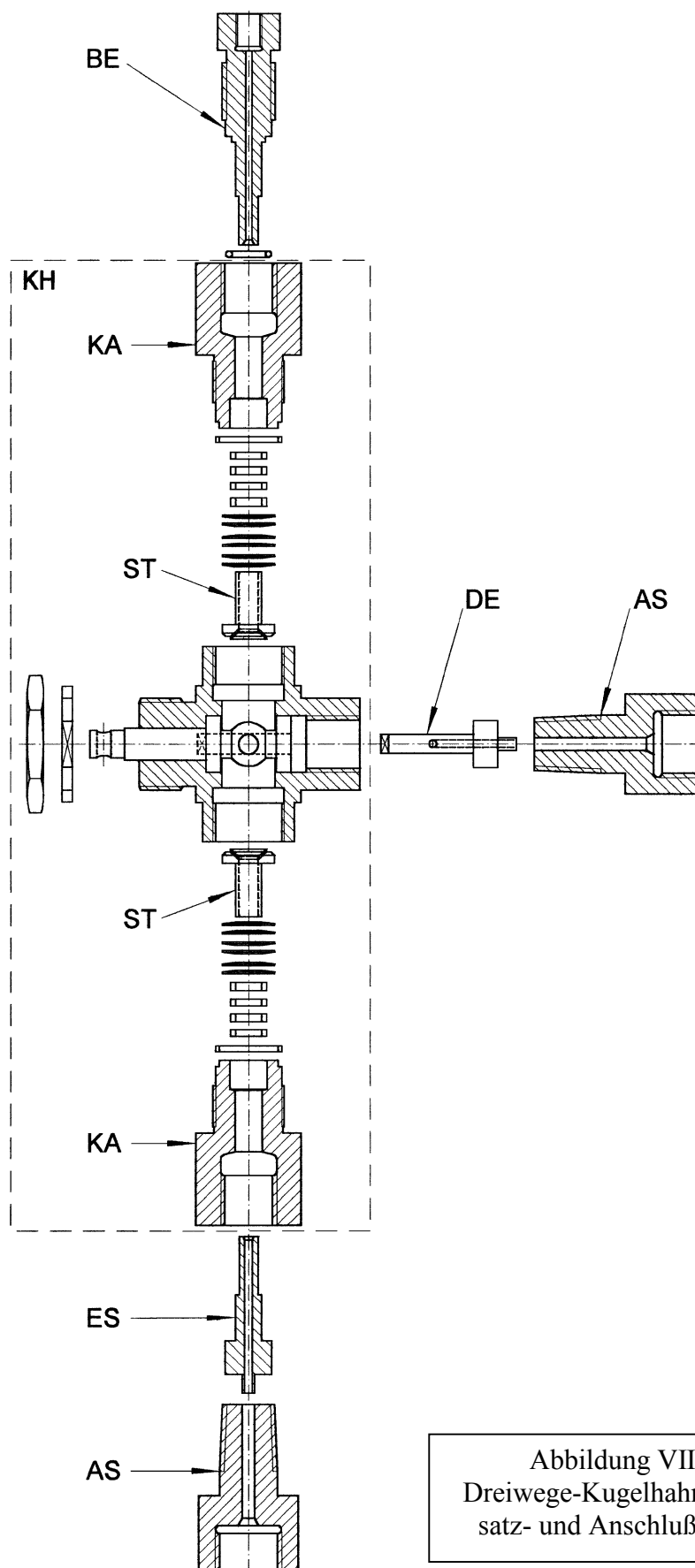


Abbildung VII.26:  
Dreiwege-Kugelhahn mit Ein-  
satz- und Anschlußstücken.

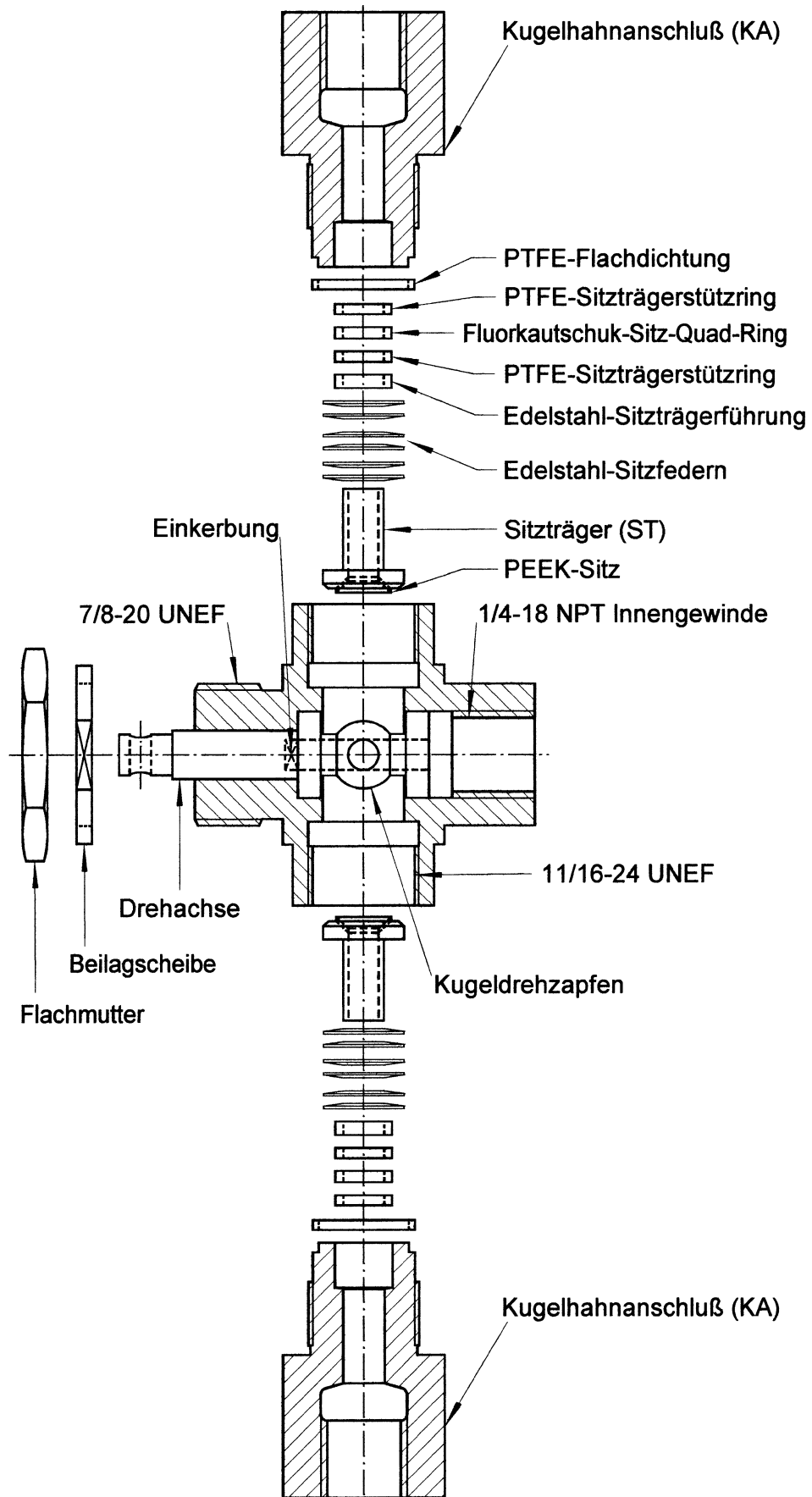


Abbildung VII.27: Dreiwege-Kugelhahn (Firma Whitey; Art.-Nr.: SS-H83XPF4)  
(Bezeichnung: KH).

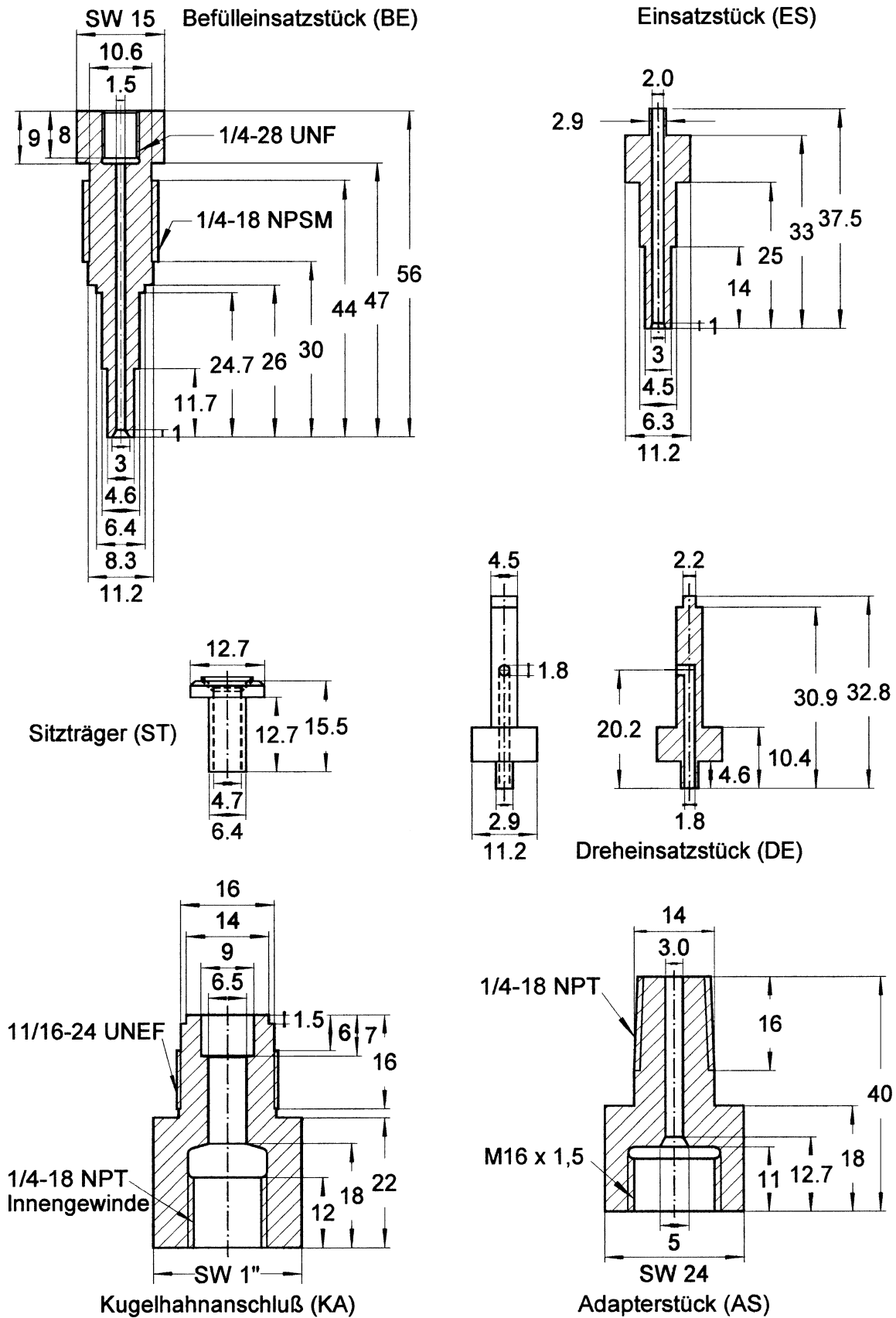


Abbildung VII.28: Befülleinsatzstück, Einsatzstück, Dreheinsatzstück, Sitzträger und Kugelhahnanschluß (Firma Whitey; Teile von Art.-Nr.: SS-H83XPF4), Adapterstück (Firma Sitec; Art.-Nr.: 720.2361) (Bezeichnungen: BE, ES, DE, ST, KA, AS).



## VII.2.8 Einsatzschale

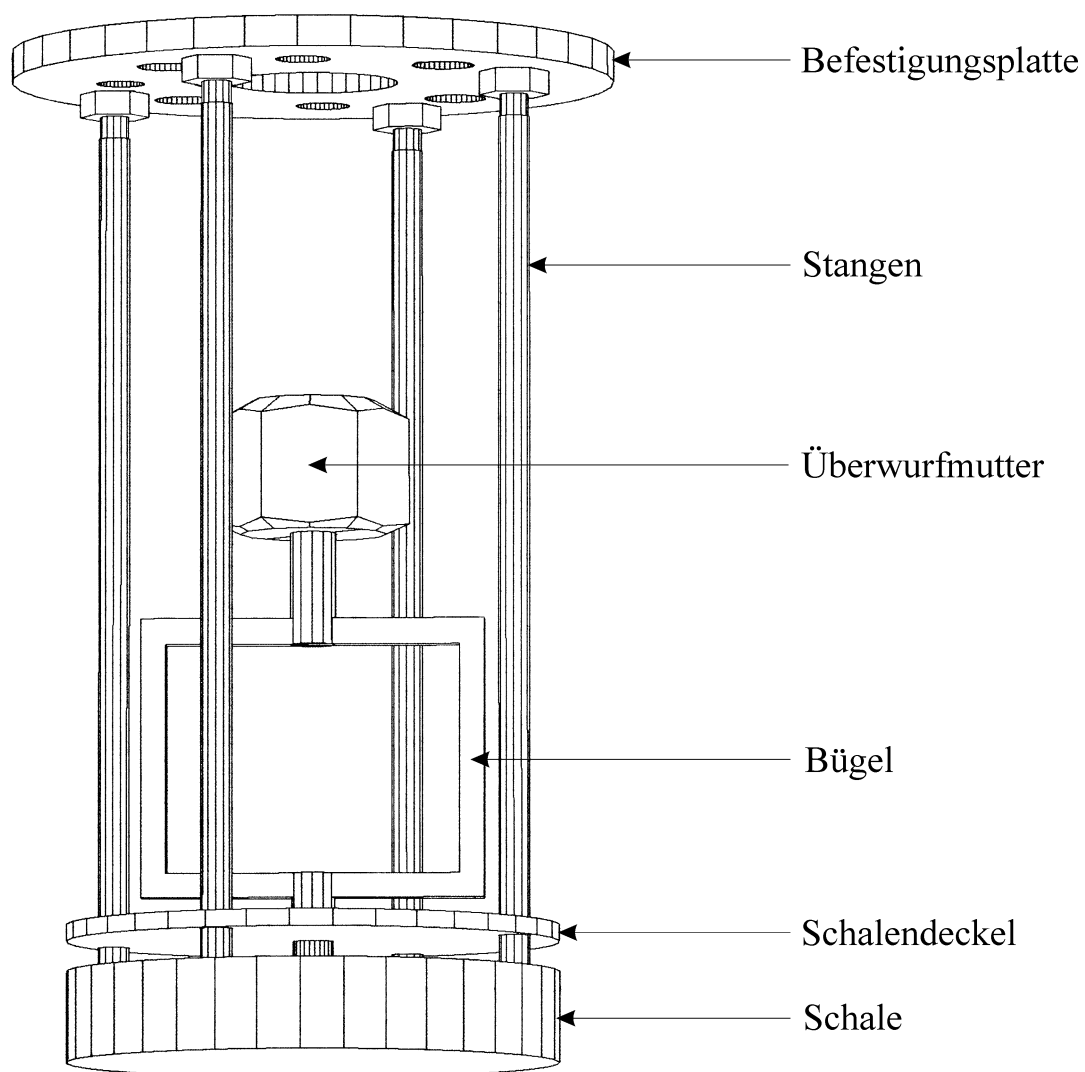


Abbildung VII.29: Einsatzschale.

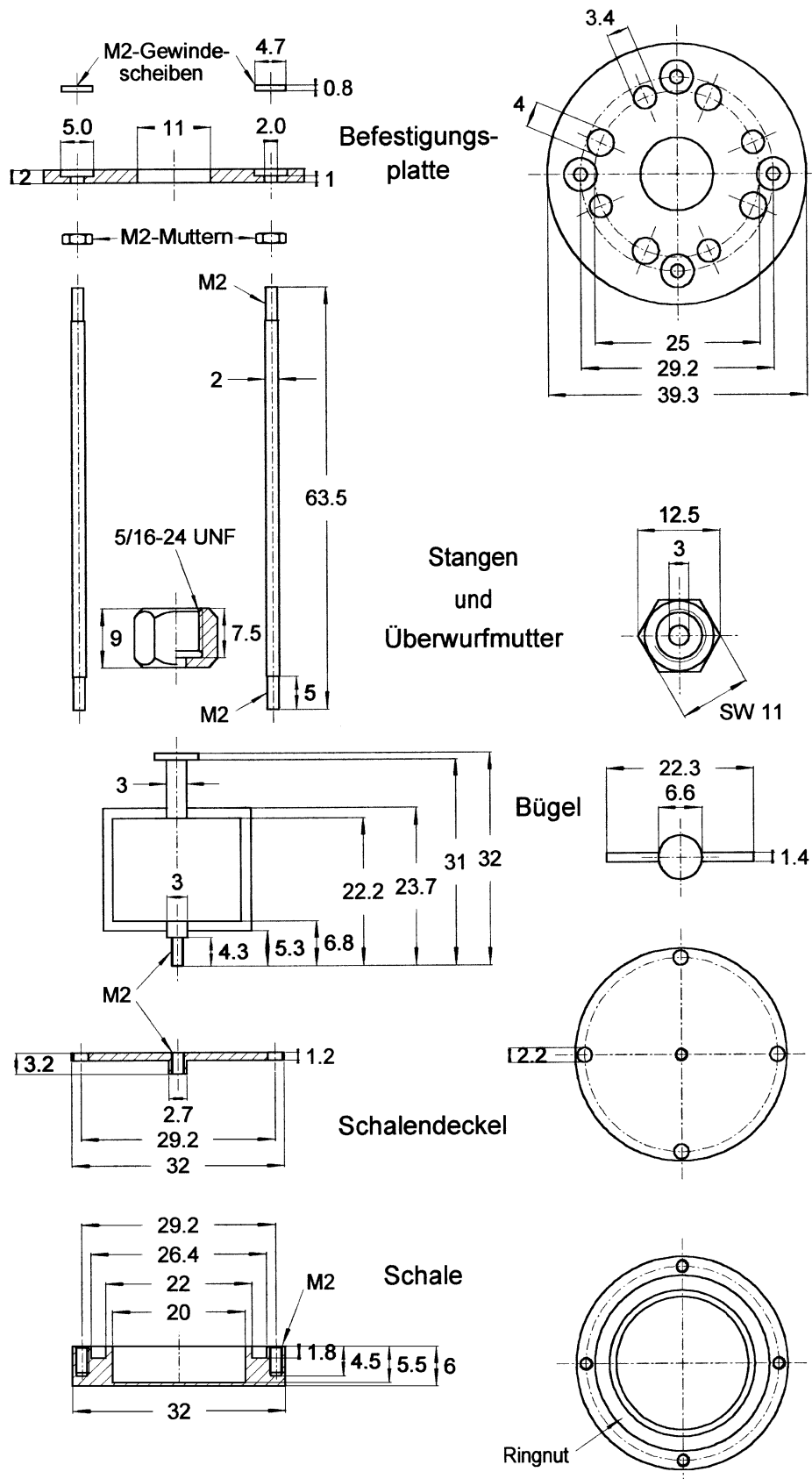


Abbildung VII.30: Bestandteile der Einsatzschale.

## VII.2.9 Spiegeleinsatz

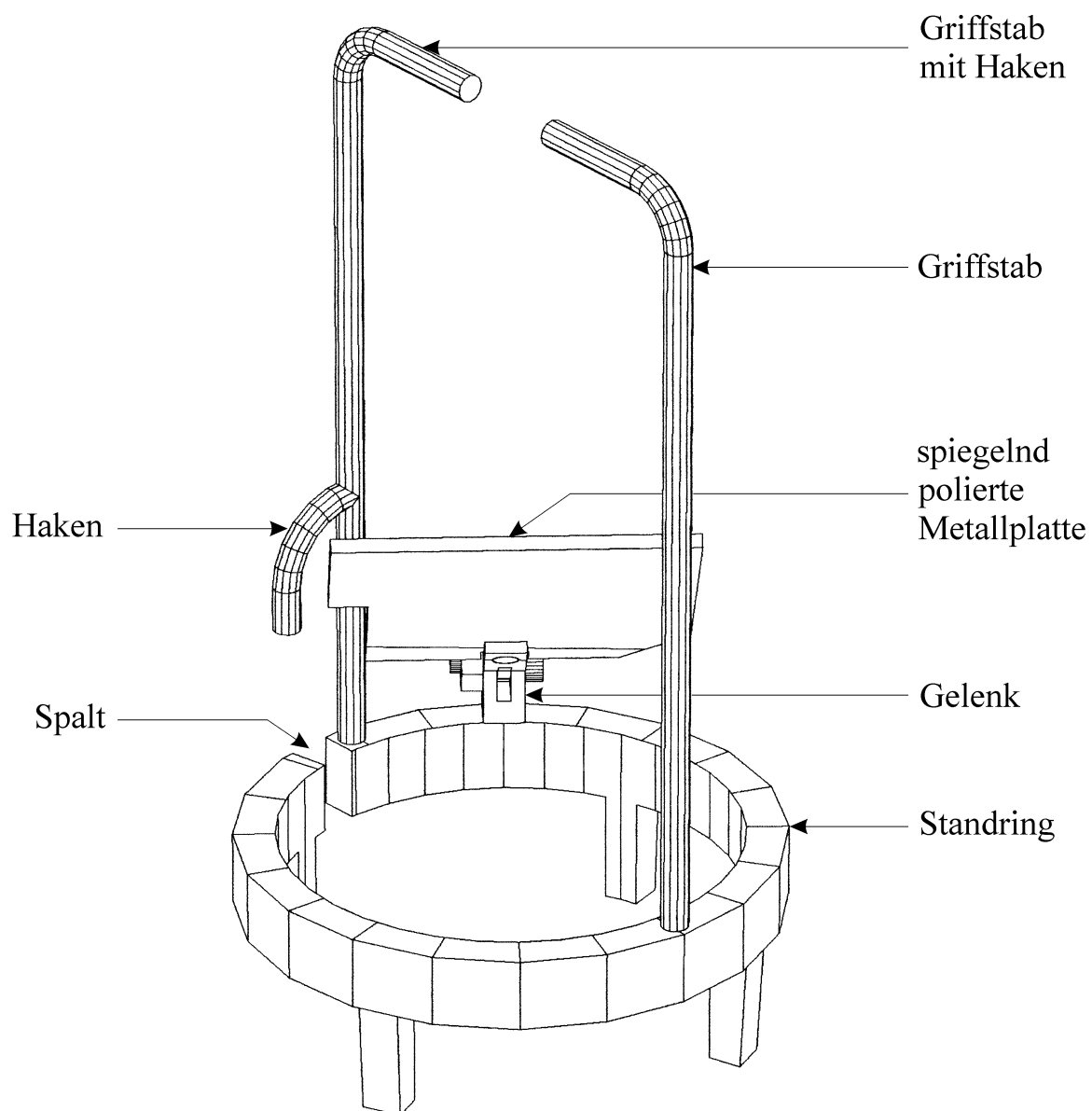
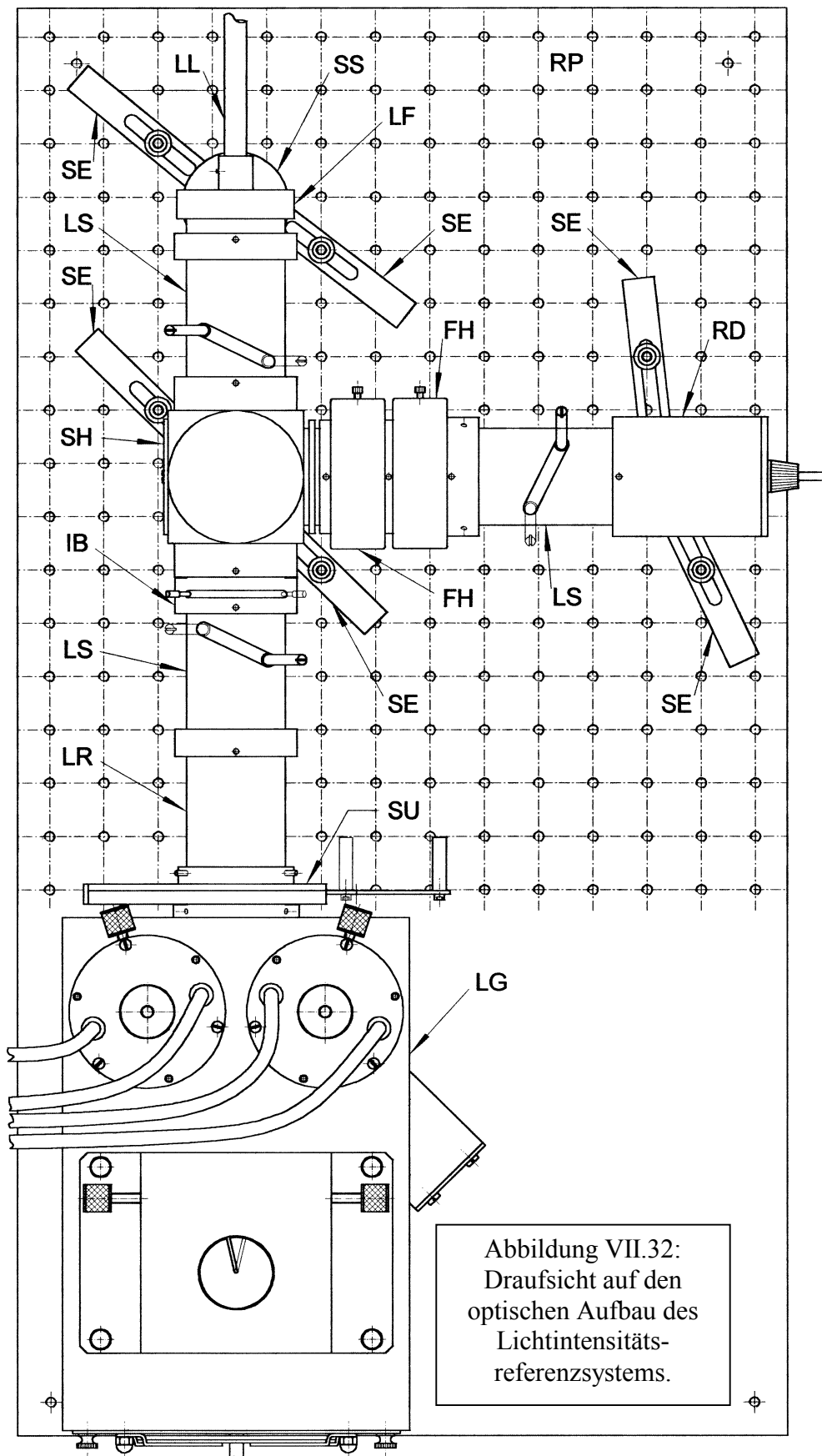


Abbildung VII.31: Spiegeleinsatz.

## VII.2.10 Optischer Aufbau des Lichtintensitätsreferenzsystems



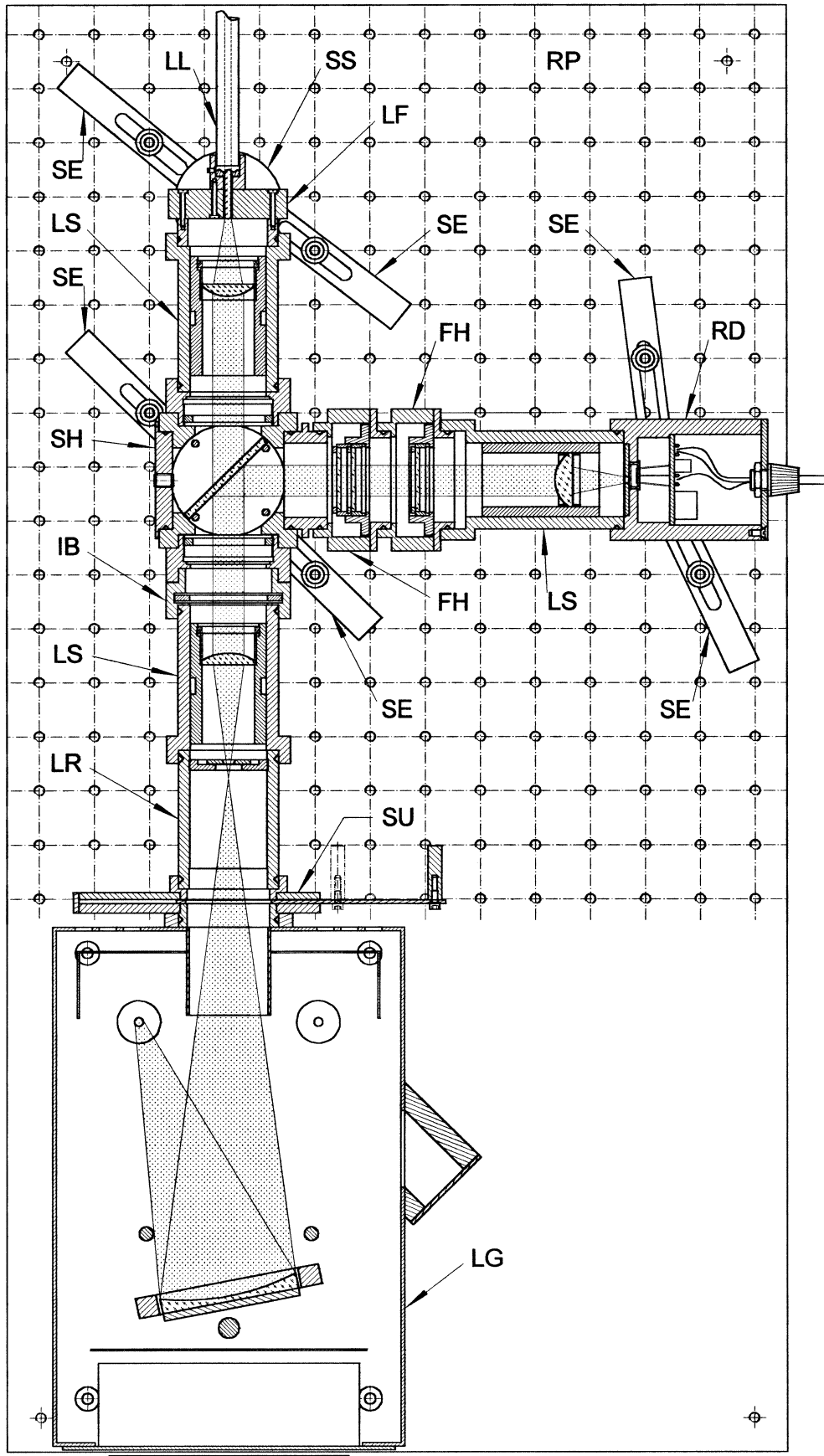


Abbildung VII.33: Schnittzeichnung des optischen Aufbaus des Lichtintensitätsreferenzsystems.

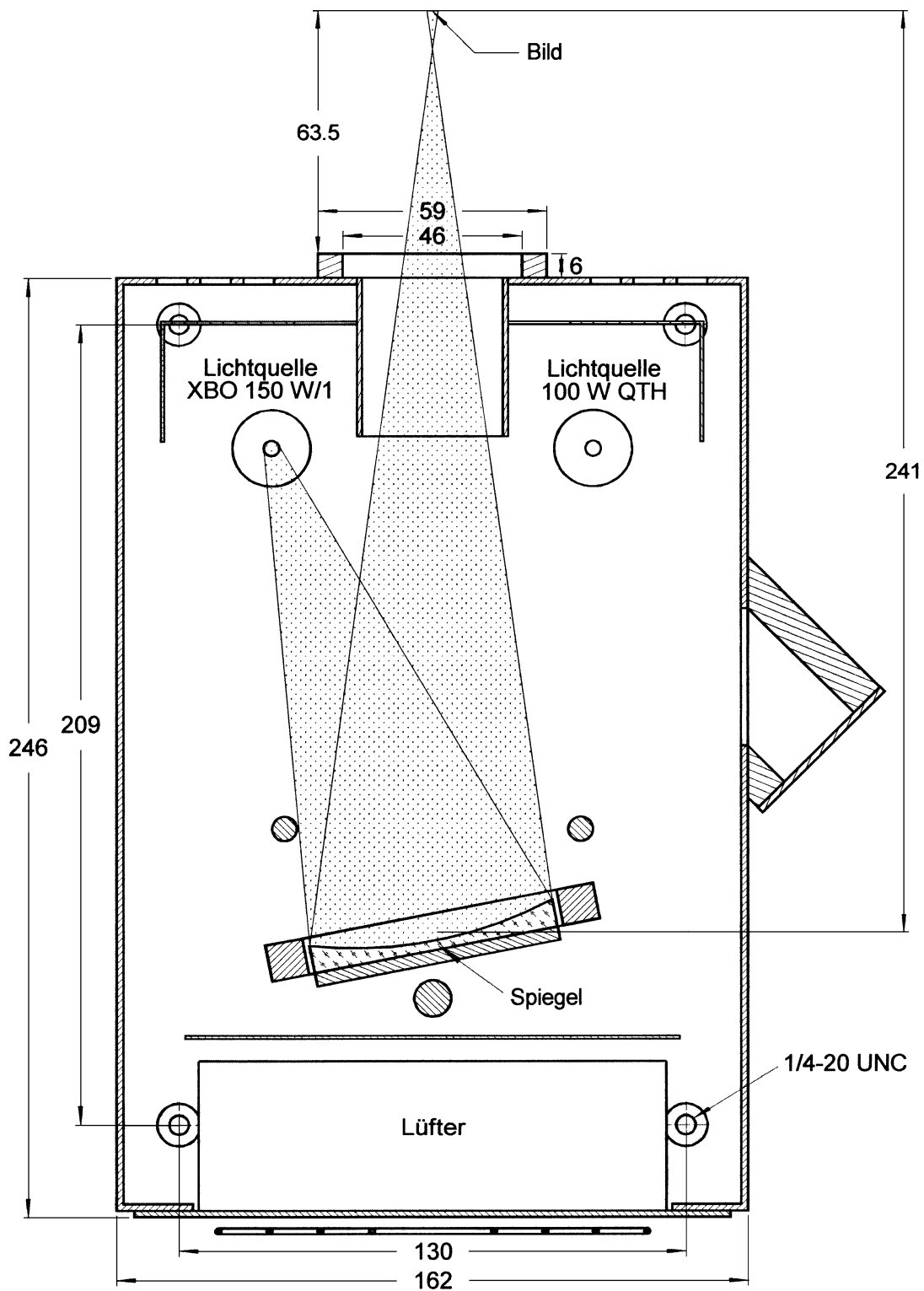


Abbildung VII.34: Lampengehäuse (Firma Oriel; Art.-Nr.: 7340)  
(Bezeichnung: **LG**).



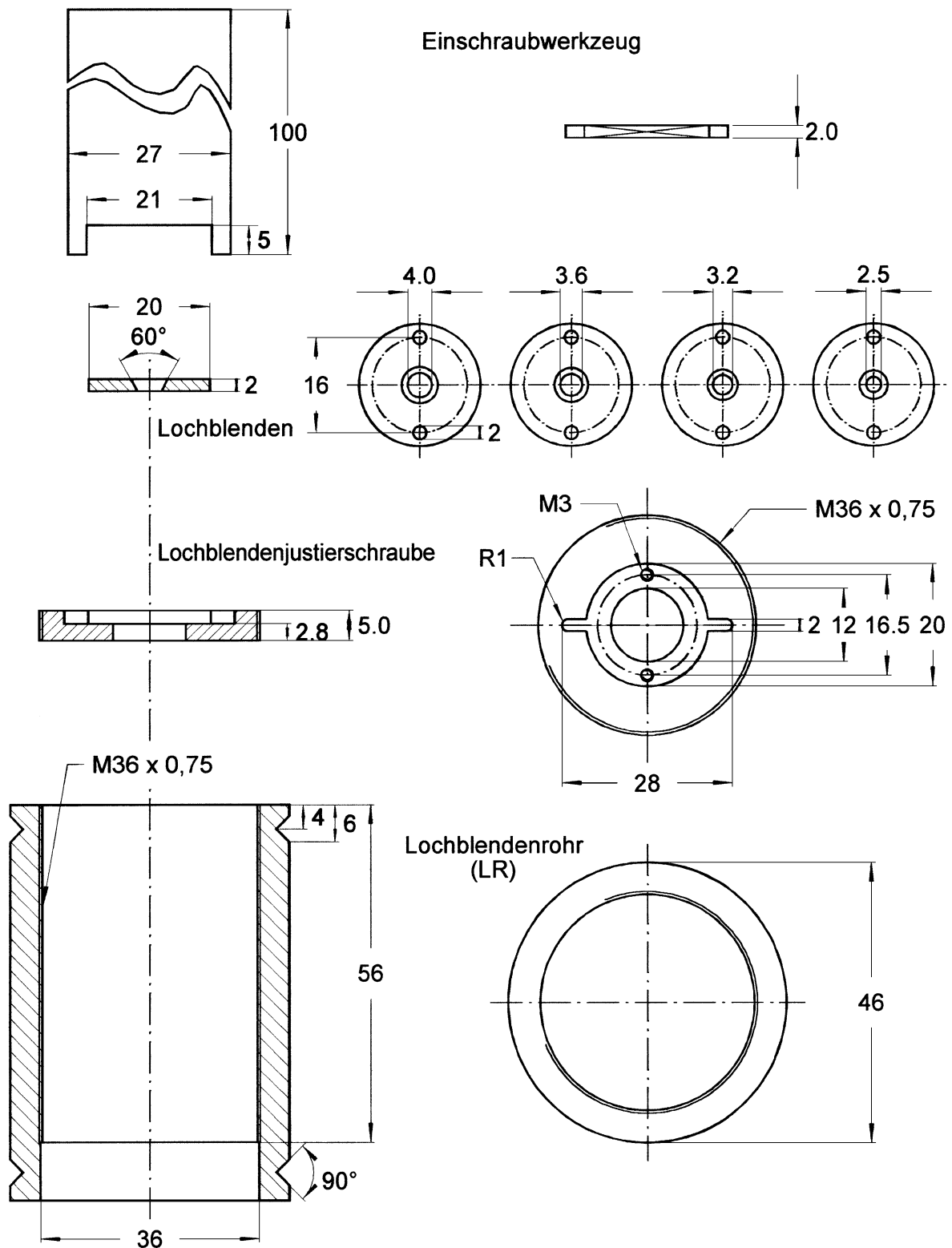


Abbildung VII.36: Lochblendenrohr mit Justierschraube für verschiedene Lochblenden und zugehörigem Einschraubwerkzeug (Bezeichnung: **LR**).



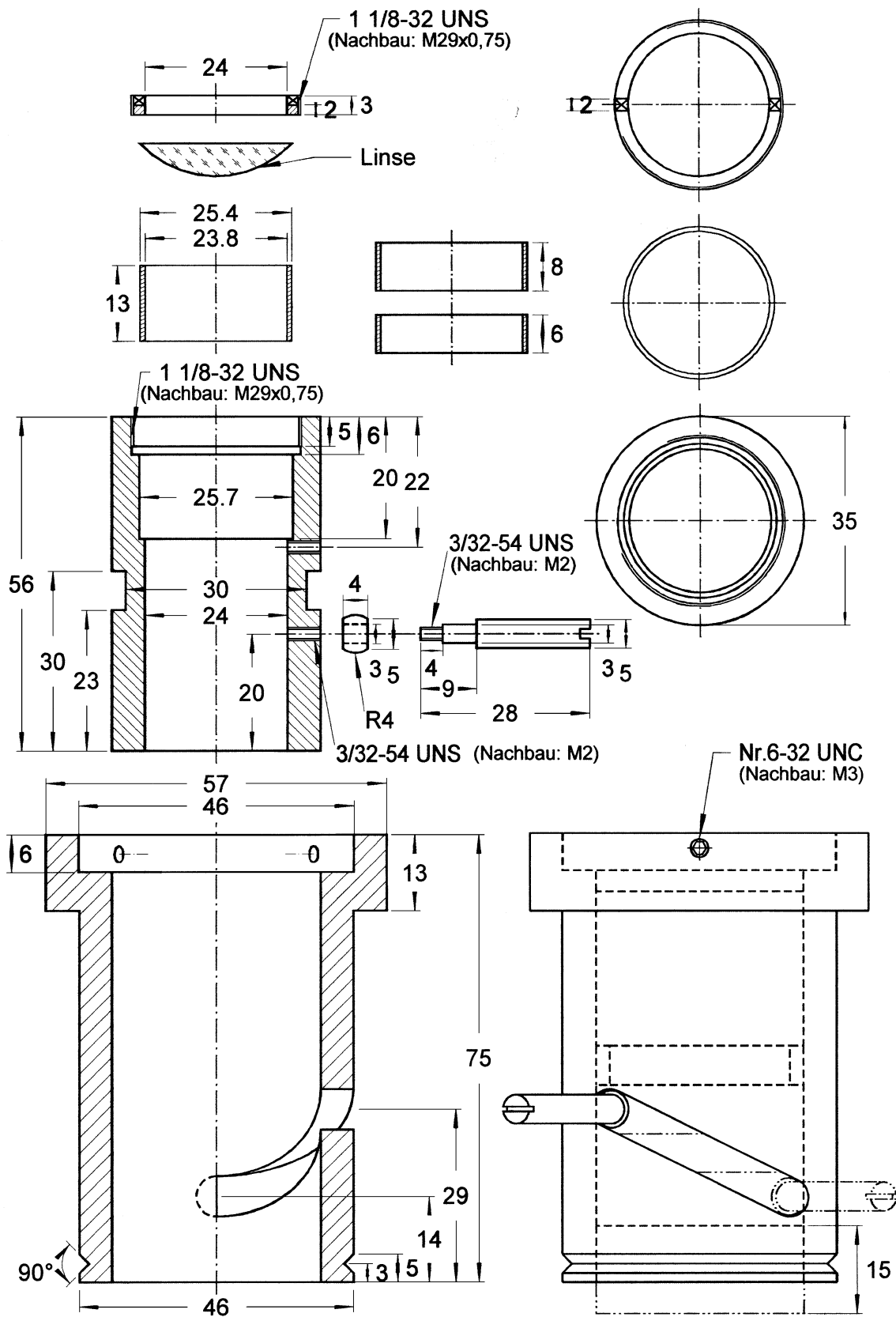


Abbildung VII.37: Linsenfokussiersystem (Firma Oriel; Art.-Nr.: 77330)  
(Bezeichnung: LS).

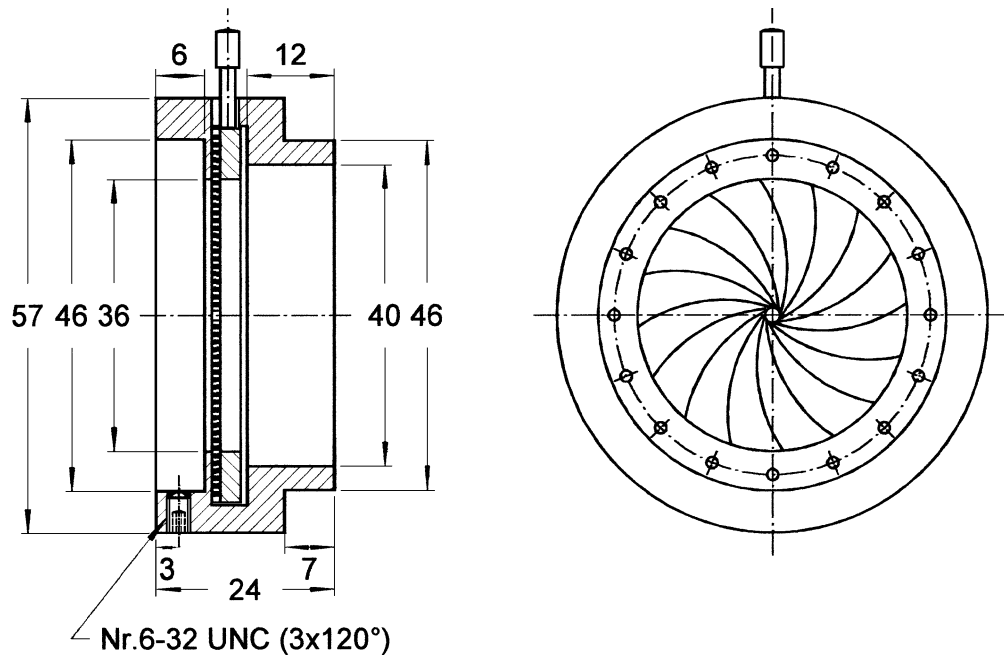


Abbildung VII.38: Irisblende (Firma Oriel; Art.-Nr.: 62030)  
(Bezeichnung: **IB**).

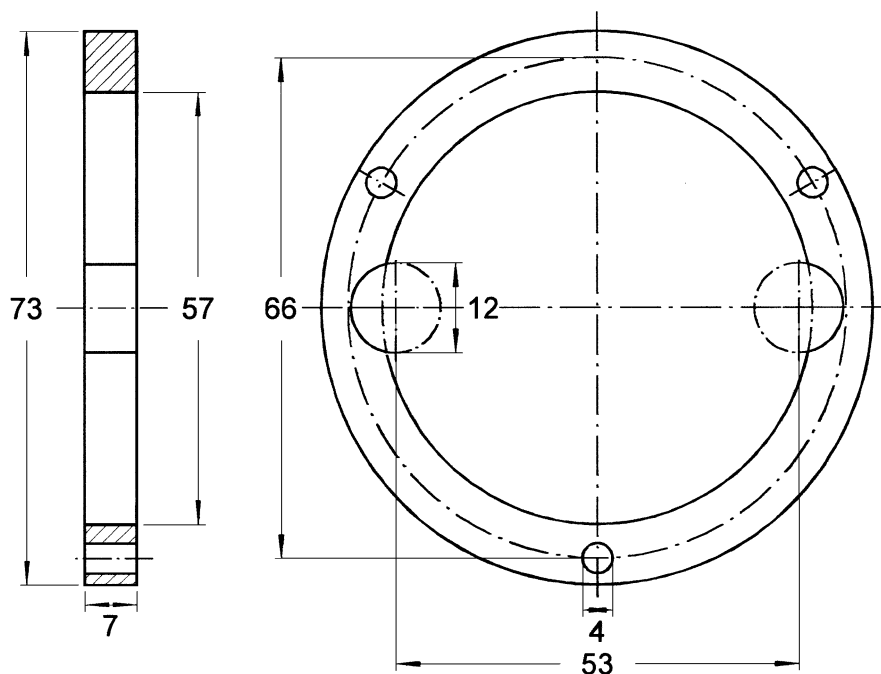


Abbildung VII.39: Distanzring zur Anhebung einer Lampenhalterung  
des Lampengehäuses (LG).

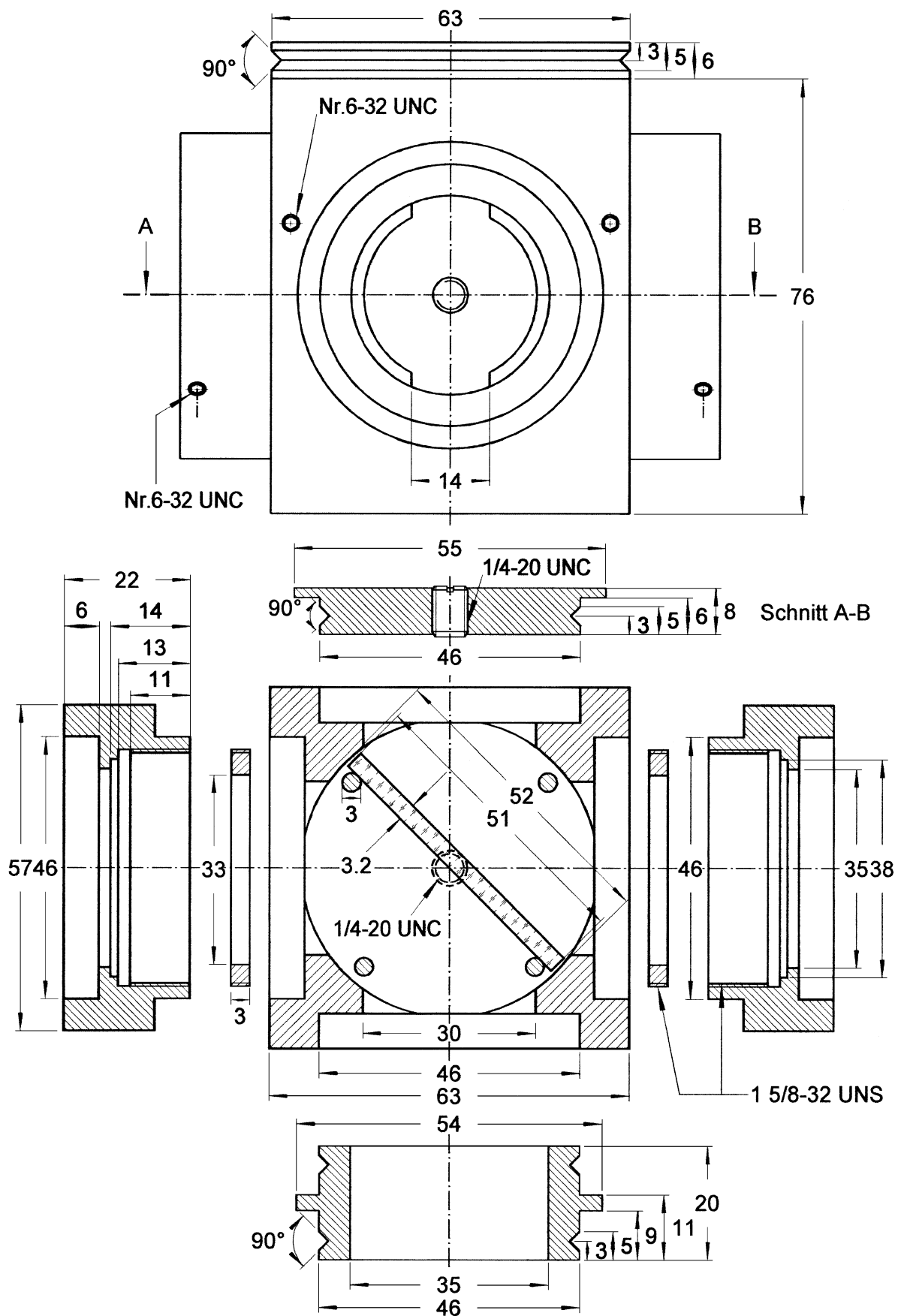


Abbildung VII.40: Strahlteilerhalter (Firma Oriel; Art.-Nr.: 78150) mit Quarz-Strahlteiler (Firma Oriel; Art.-Nr.: 44990) (Bezeichnung: SH).

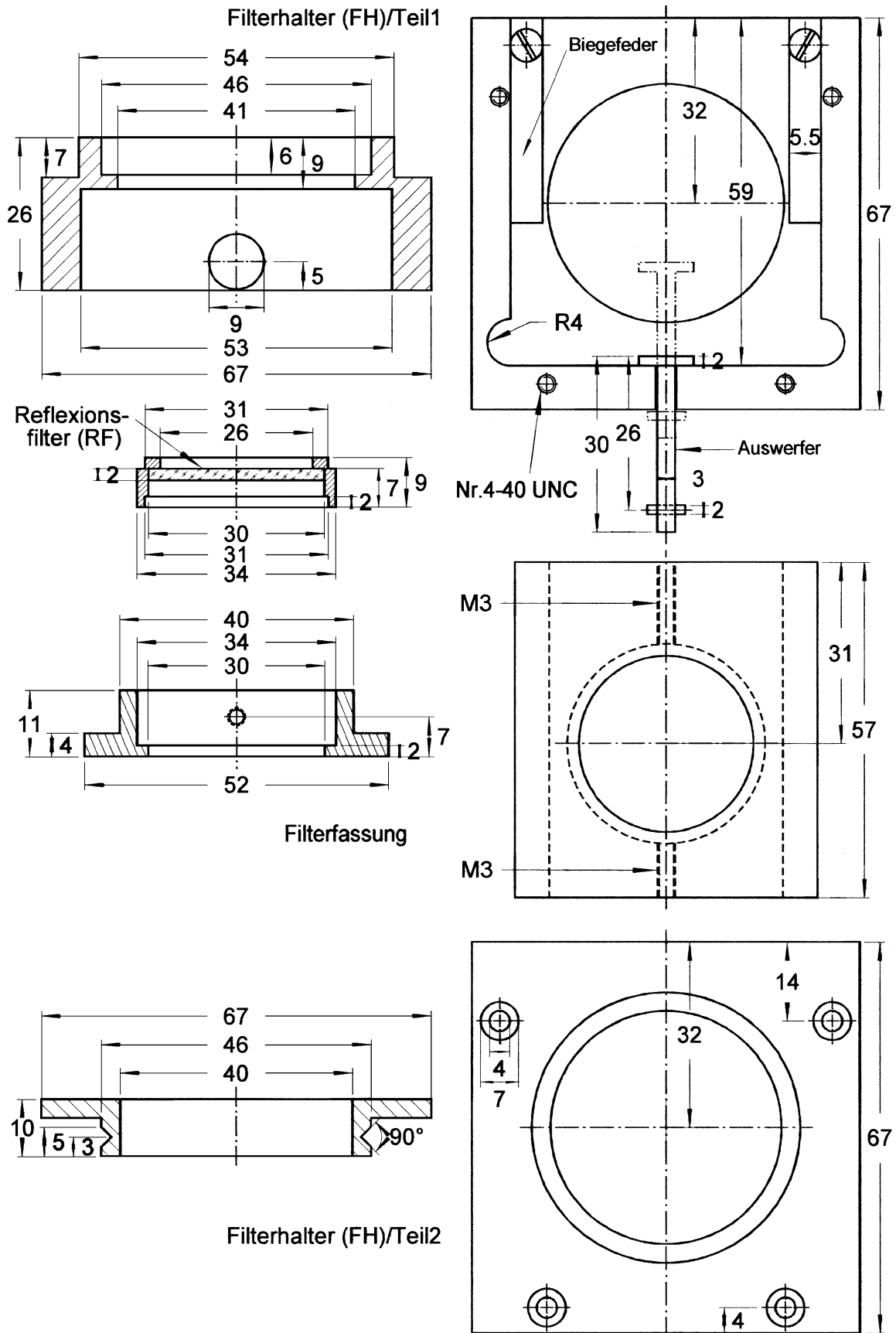


Abbildung VII.41: Filterhalter (Firma Oriol; Art.-Nr. 71260) mit angepaßter Filterfassung und Reflexionsfilter (Bezeichnung: FH).

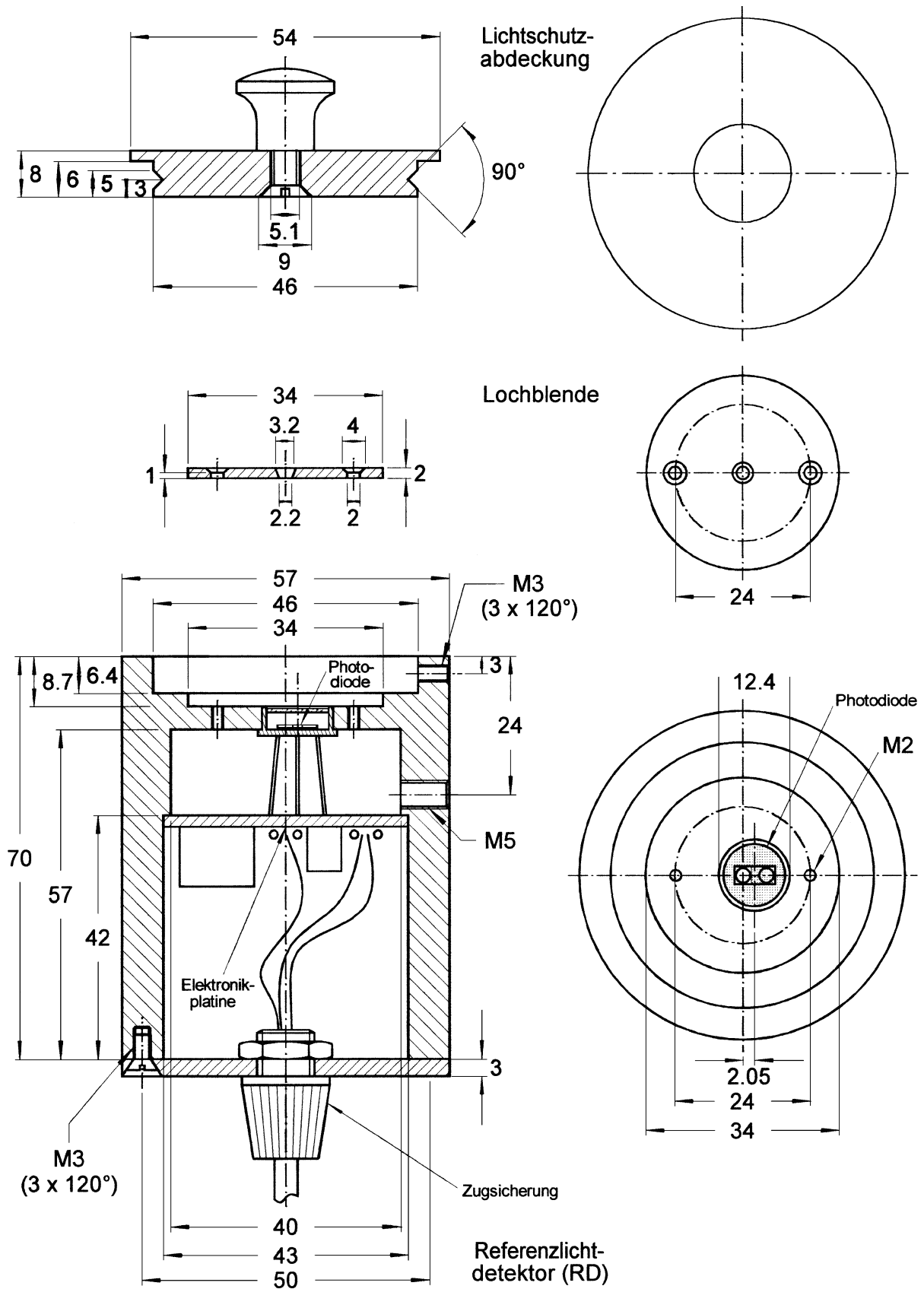


Abbildung VII.42: Referenzlichtdetektor mit Lochblende und Lichtschutzabdeckung (Bezeichnung: **RD**).

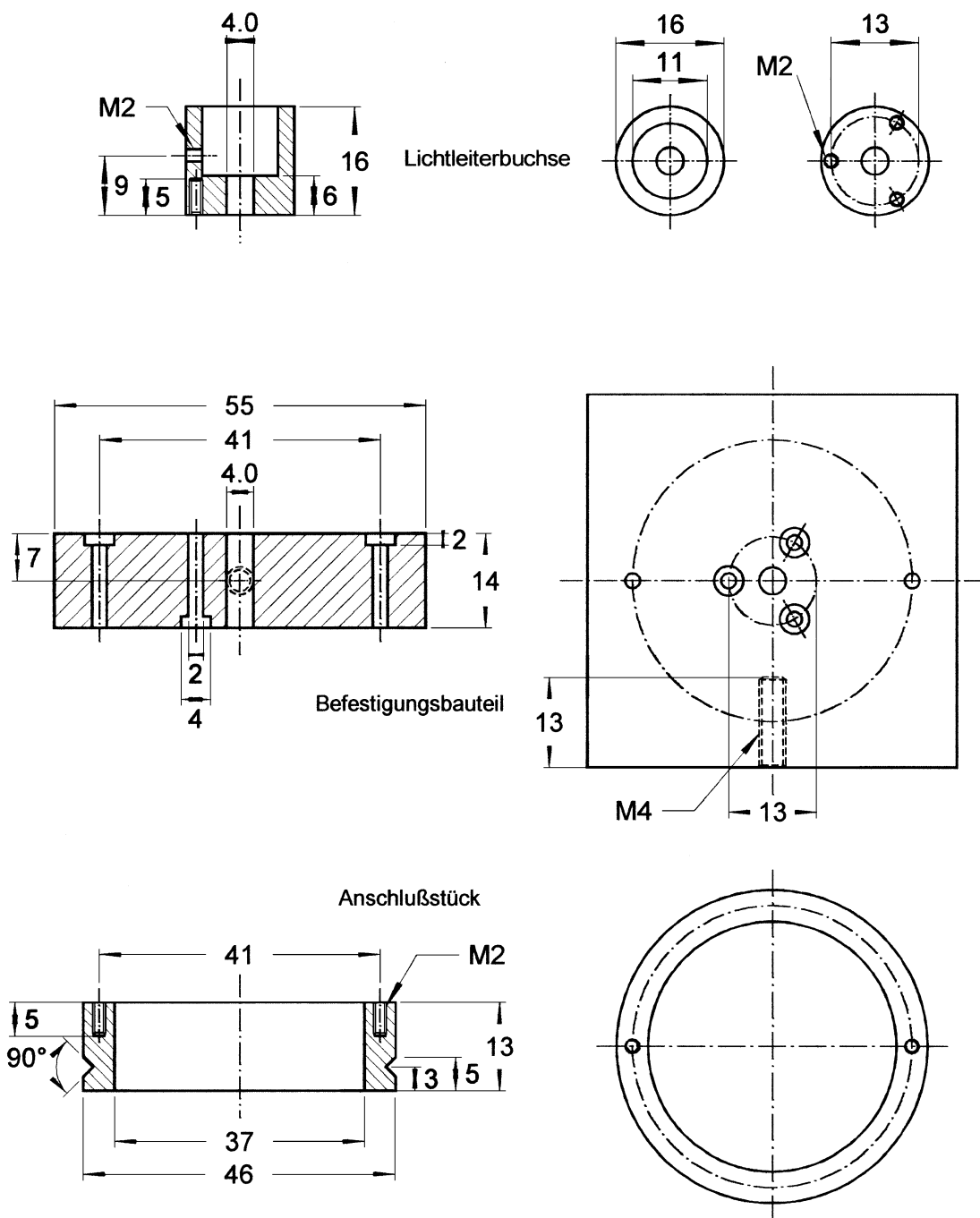


Abbildung VII.43: Lichtleiterfixiervorrichtung, bestehend aus einem Befestigungsbauteil, einer Lichtleiterbuchse und einem Anschlußstück (Bezeichnung: LF).

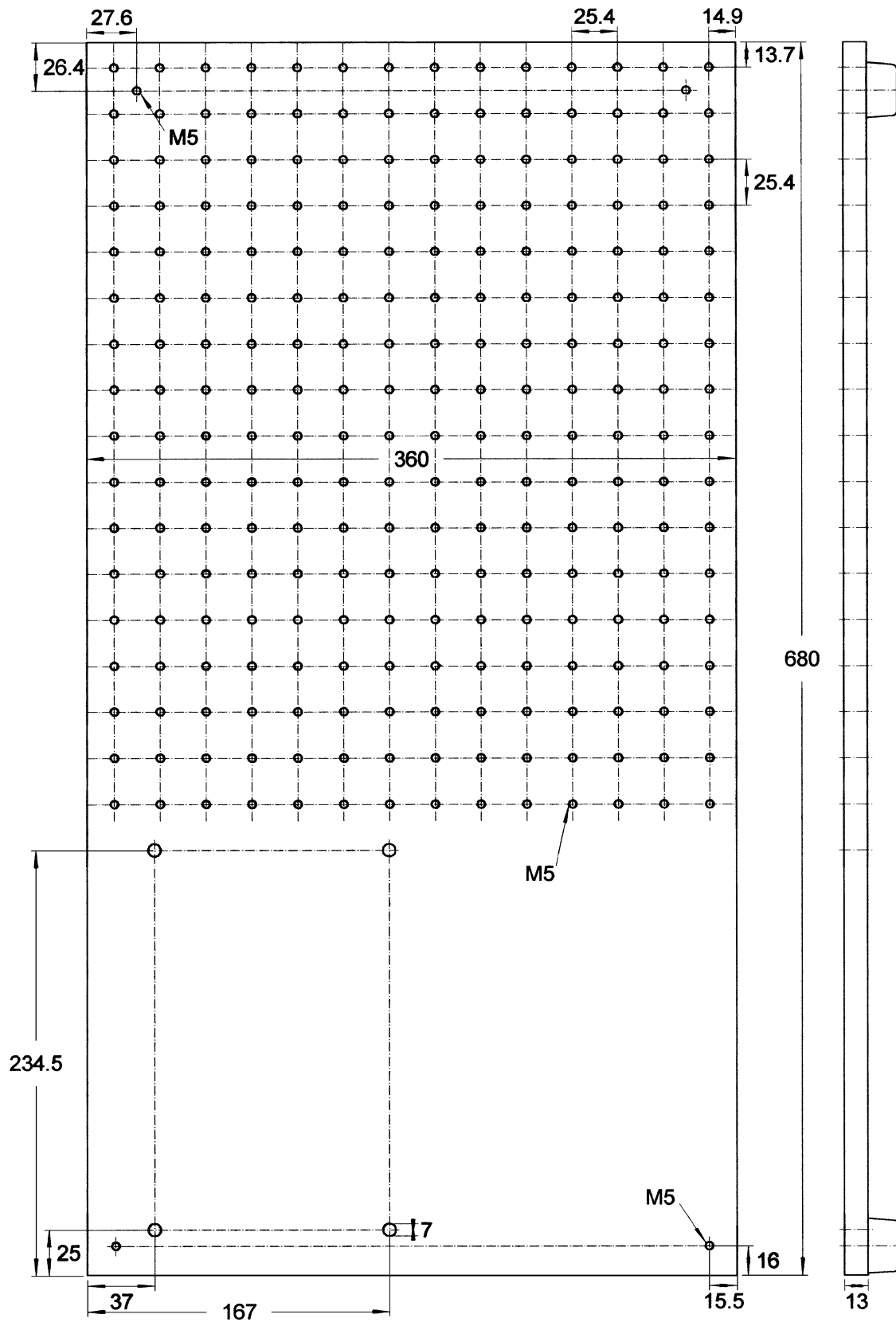


Abbildung VII.44: Angepaßte Rasterplatte  
(Bezeichnung: **RP**).

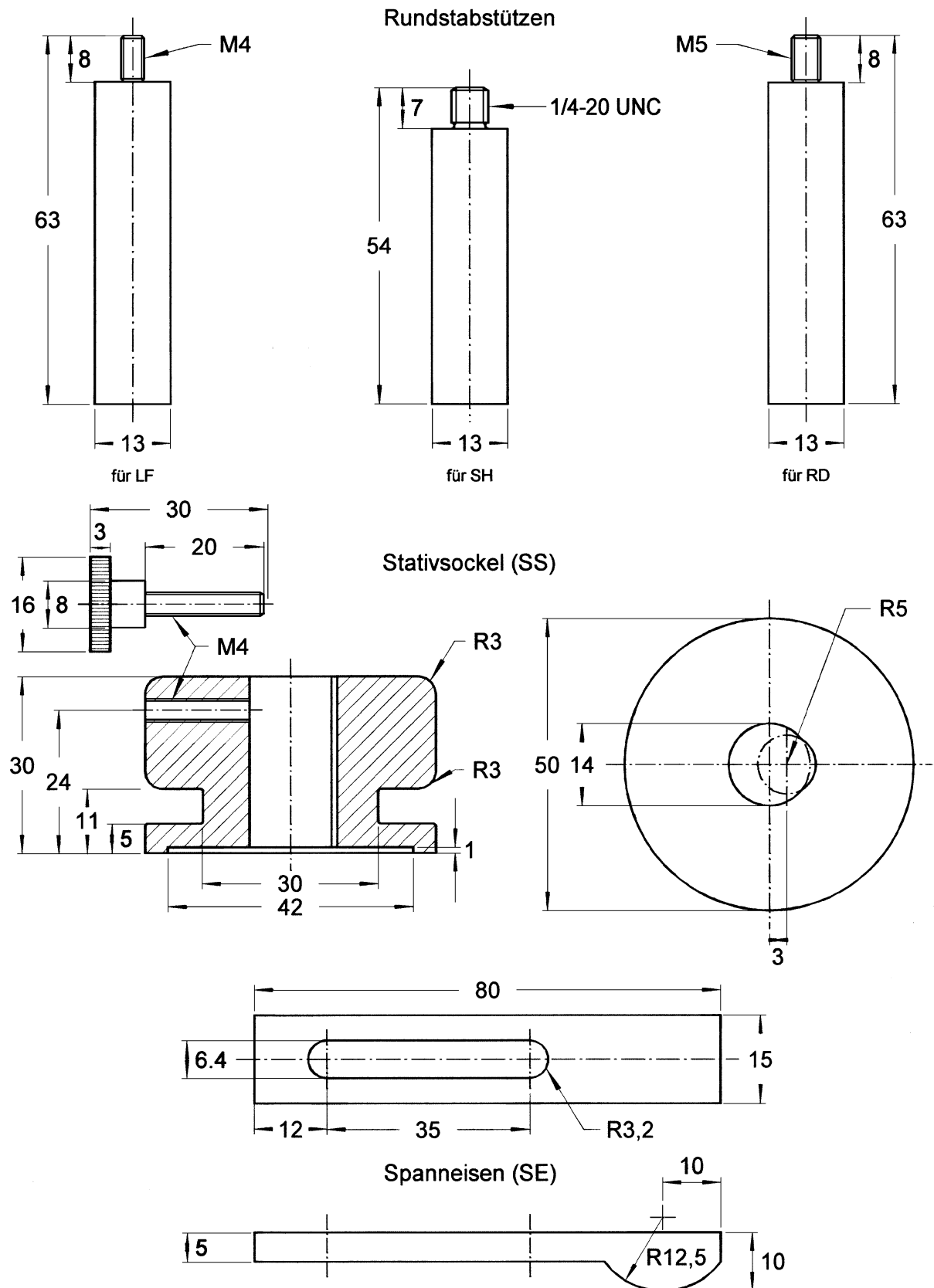


Abbildung VII.45: Stativsockel, Spanneisen [594] und angepaßte Rundstabstützen für Lichtleiterfixiervorrichtung (LF), Strahlteilerhalter (SH) und Referenzlichtdetektor (RD) (Bezeichnungen: SS und SE).



## VII.3 Lampenemissionsspektren

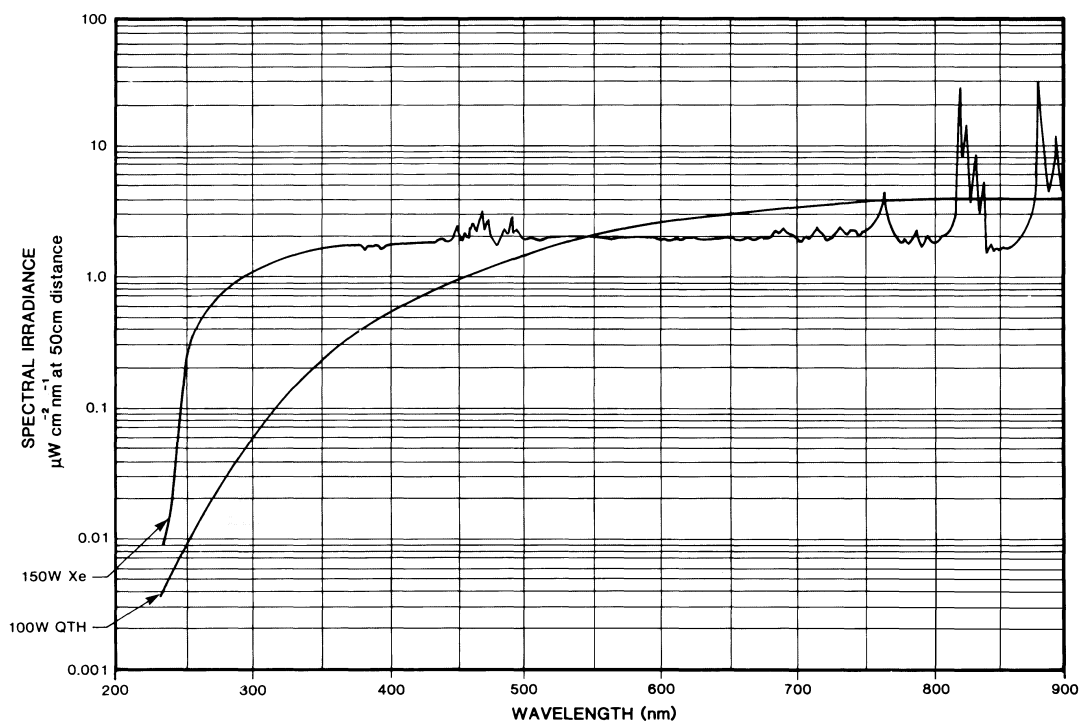


Abbildung VII.46: Spektrale Strahlungsintensität einer 150 W Xenon-Hochdrucklampe (150 W Xe) und einer 100 W Wolfram-Halogenlampe (100 W QTH) [479].

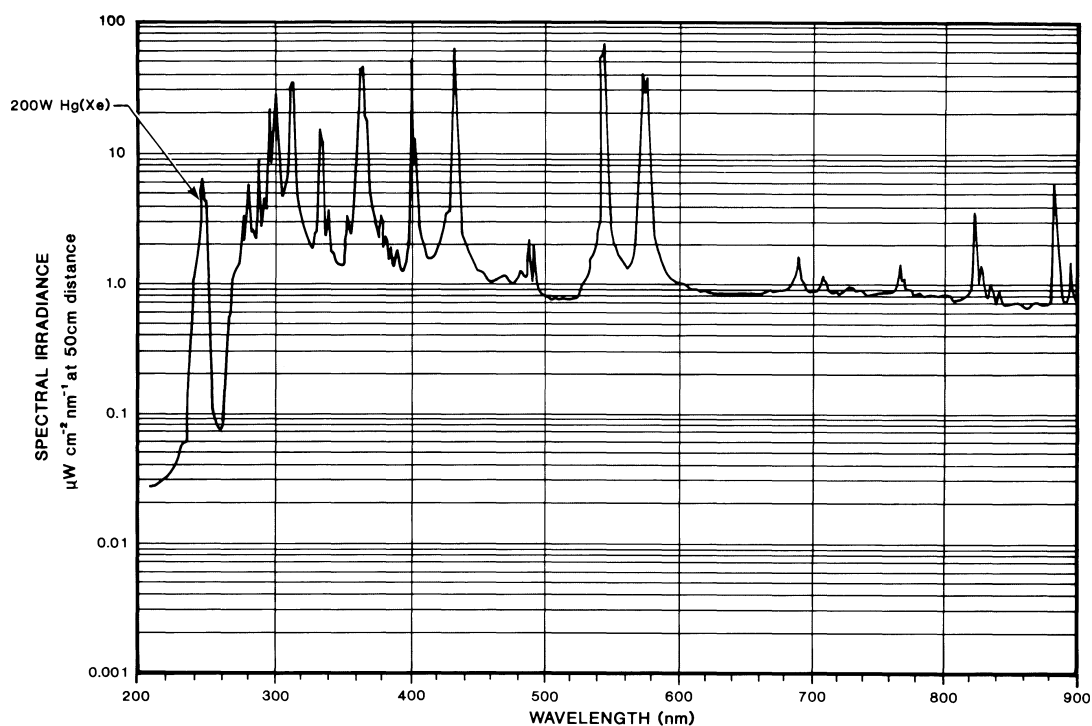


Abbildung VII.47: Spektrale Strahlungsintensität einer 200 W Quecksilber-Xenonlampe (200 W Hg(Xe)) [479].

## VII.4 Transmissionscharakteristiken

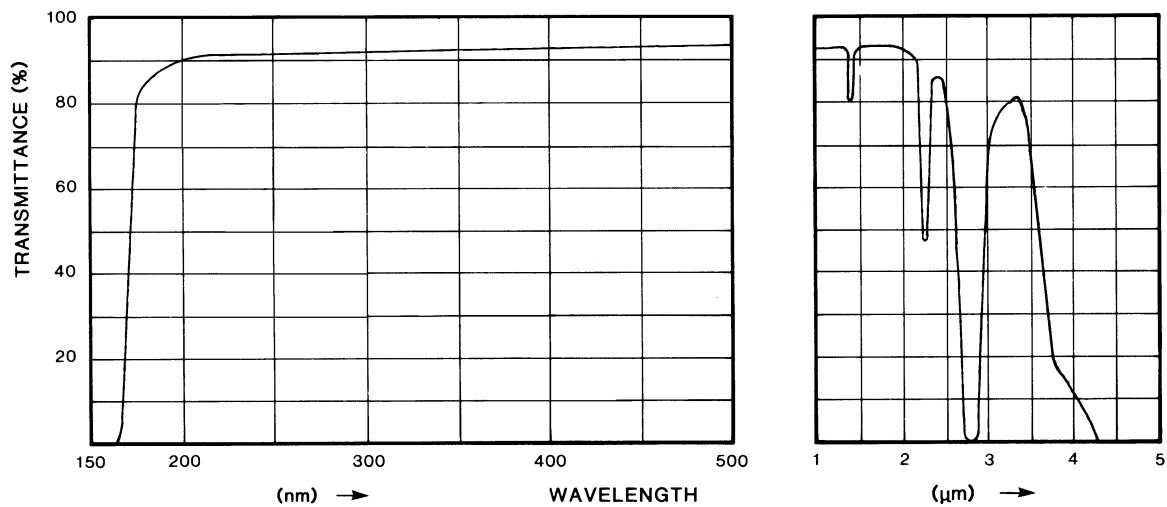


Abbildung VII.48: Transmissionscharakteristik des Materials Suprasil® II, aus dem die verwendeten Linsen und der Strahlteiler bestehen [479].

Abbildung VII.49:  
Transmissions-  
charakteristik  
eines 500 mm  
langen Lichtleiters  
vom Fasertyp  
LUV 105 der  
Firma Zeiss [480].

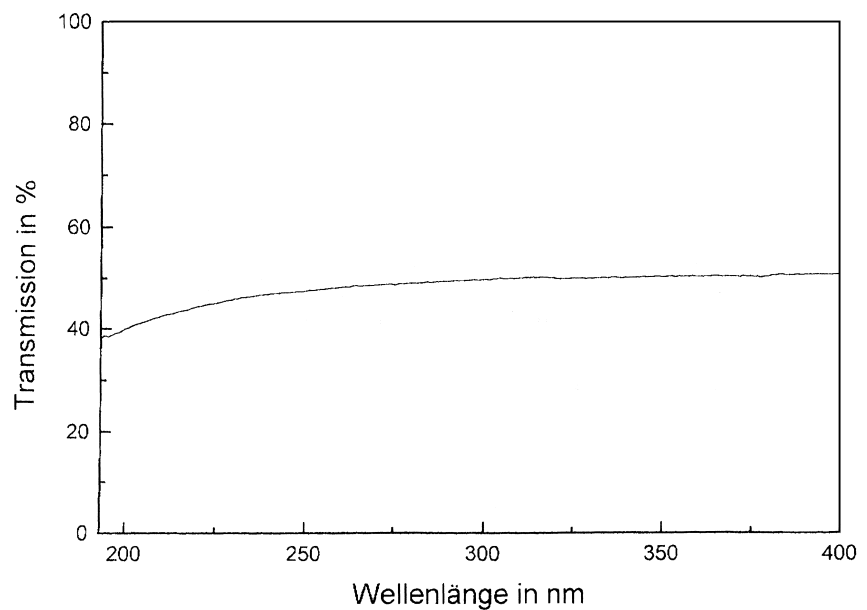
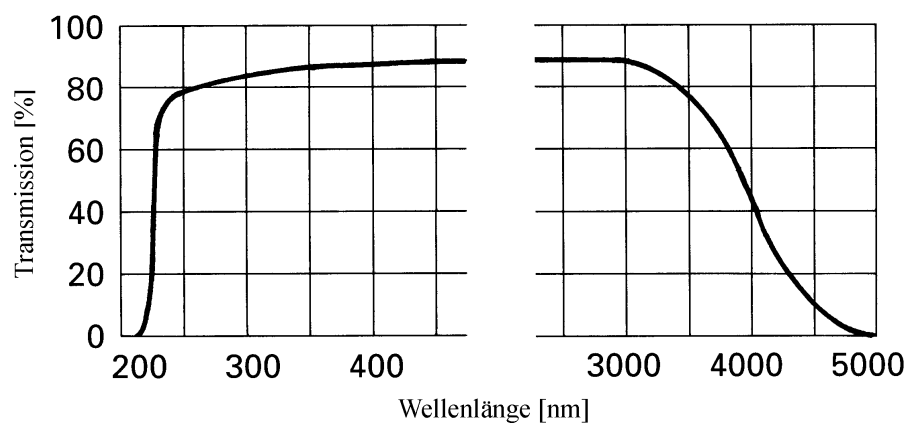


Abbildung VII.50:  
Transmissions-  
charakteristik der  
Saphire in den  
Sichtfenster-  
bausteinen des  
Druckbehälters  
[387].



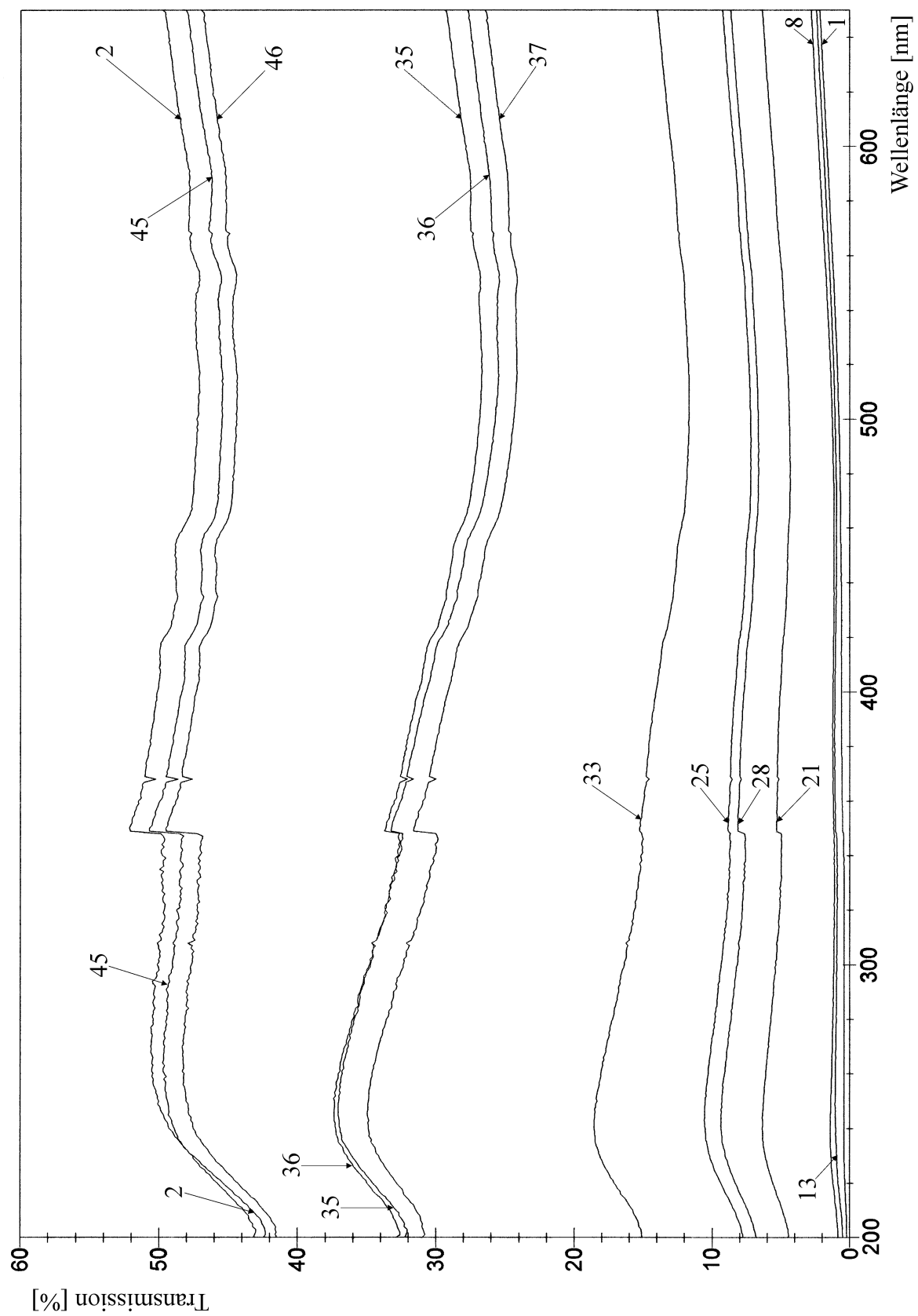


Abbildung VII.51: Transmissionscharakteristiken der verschiedenen benutzten Reflexionsfilter.

## VII.5 Spektralempfindlichkeit der Zweifach-Silizium-Photodiode

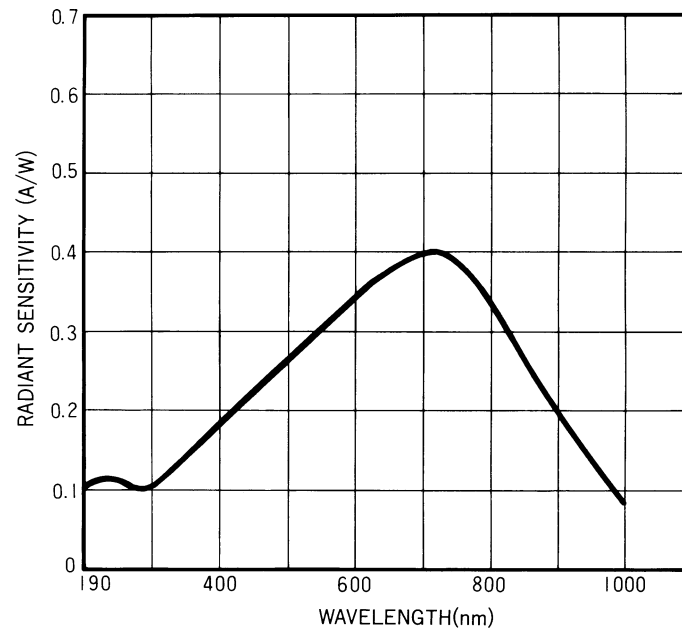


Abbildung VII.52: Spektralempfindlichkeit der im Referenzlichtdetektor verwendeten Zweifach-Silizium-Photodiode S2841 [489].

[illegible]

Abbildung VII.53: Schaltplan zum Schalt- und Anzeigenschrank; Druckanzeigen und Magnetventilfunktion (Plan 1/3) [595].

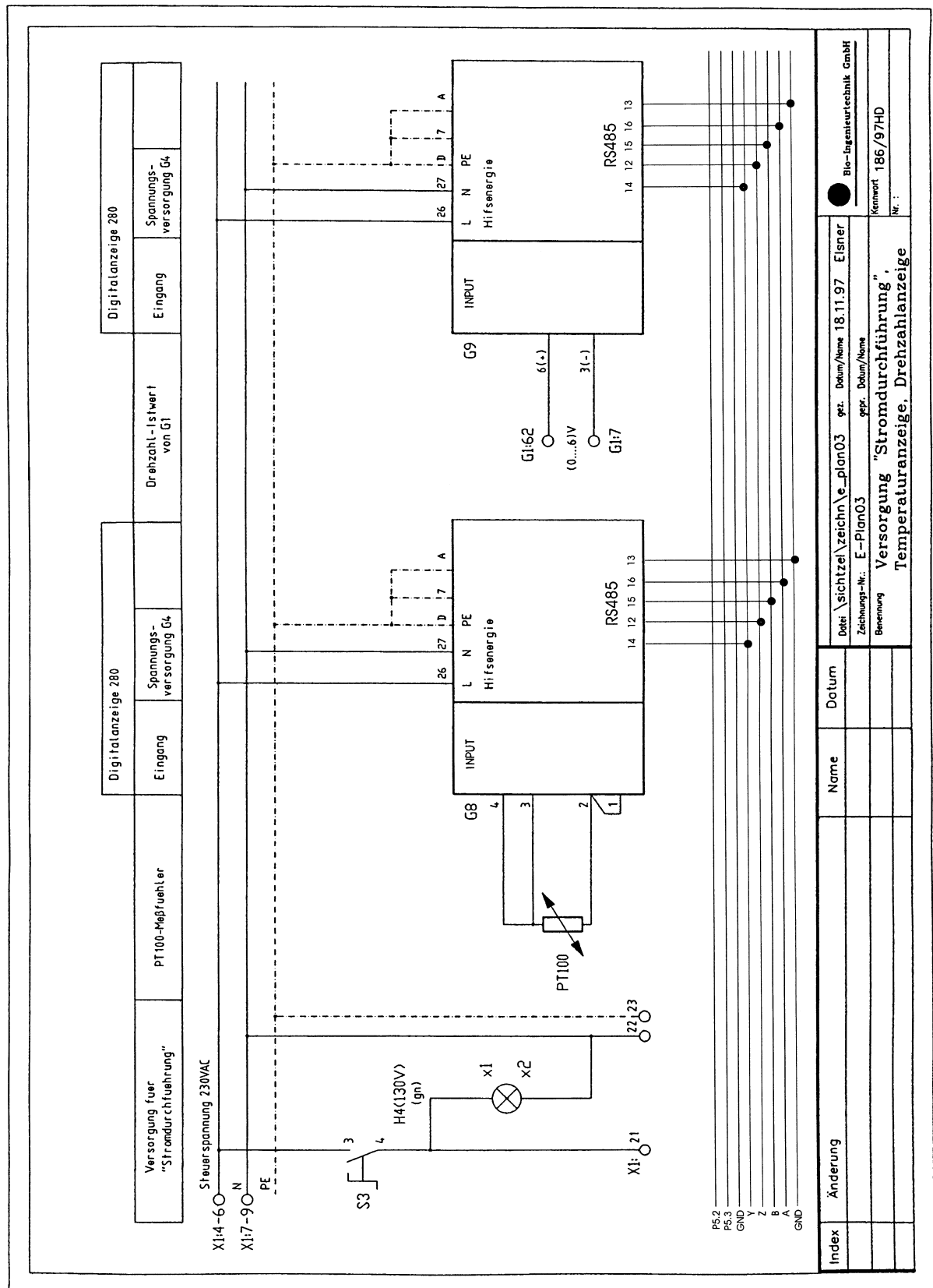
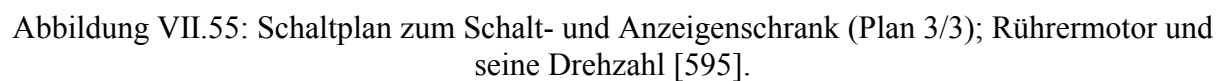


Abbildung VII.54: Schaltplan zum Schalt- und Anzeigenschrank; Versorgung für Stromdurchführung, Anzeige der Druckbehältertemperatur, Drehzahlanzeige (Plan 2/3) [595].



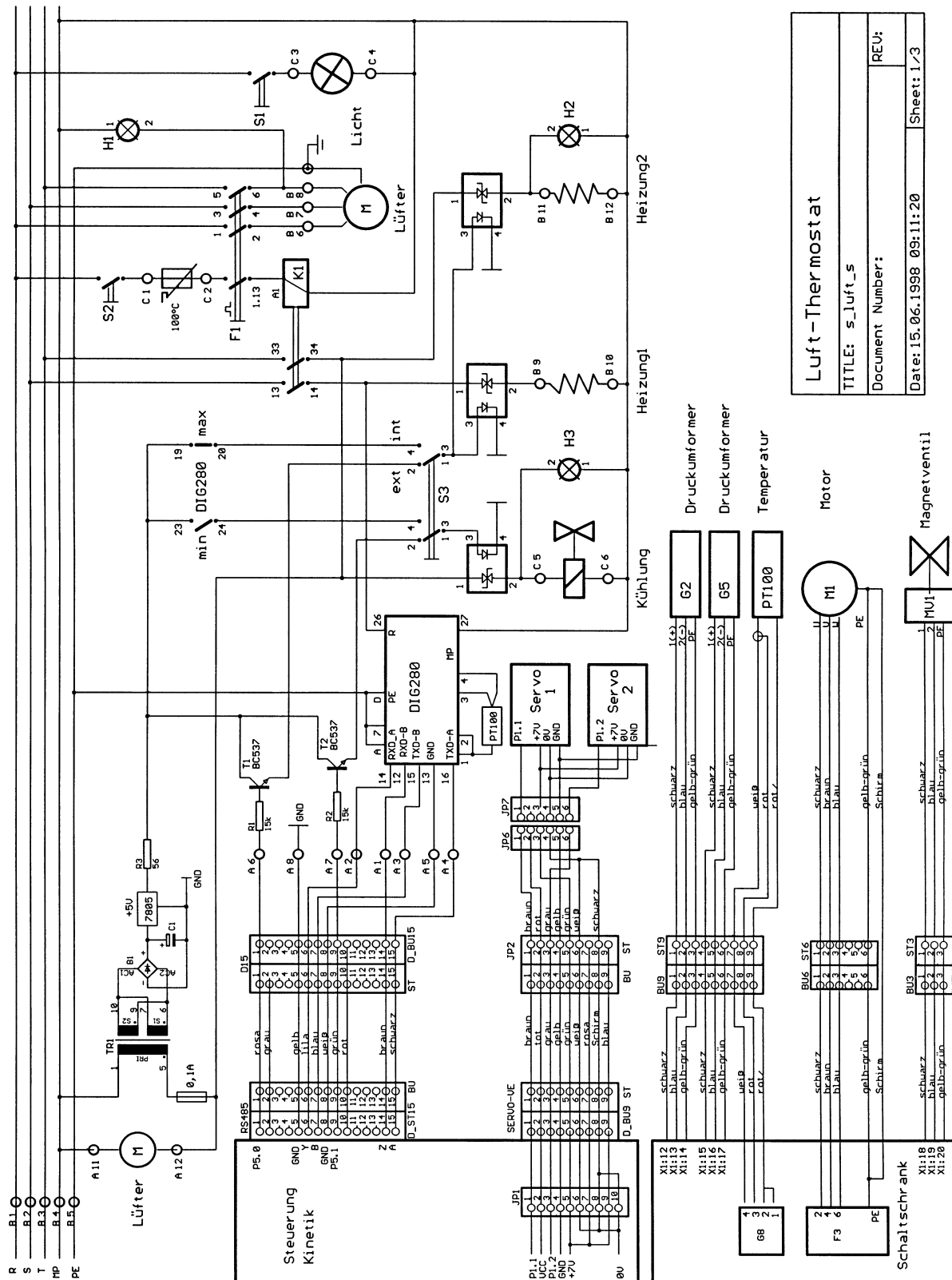


Abbildung VII.56: Schaltplan zum Luftthermostaten (Plan1/2) [596].



# Luftthermostat 1312

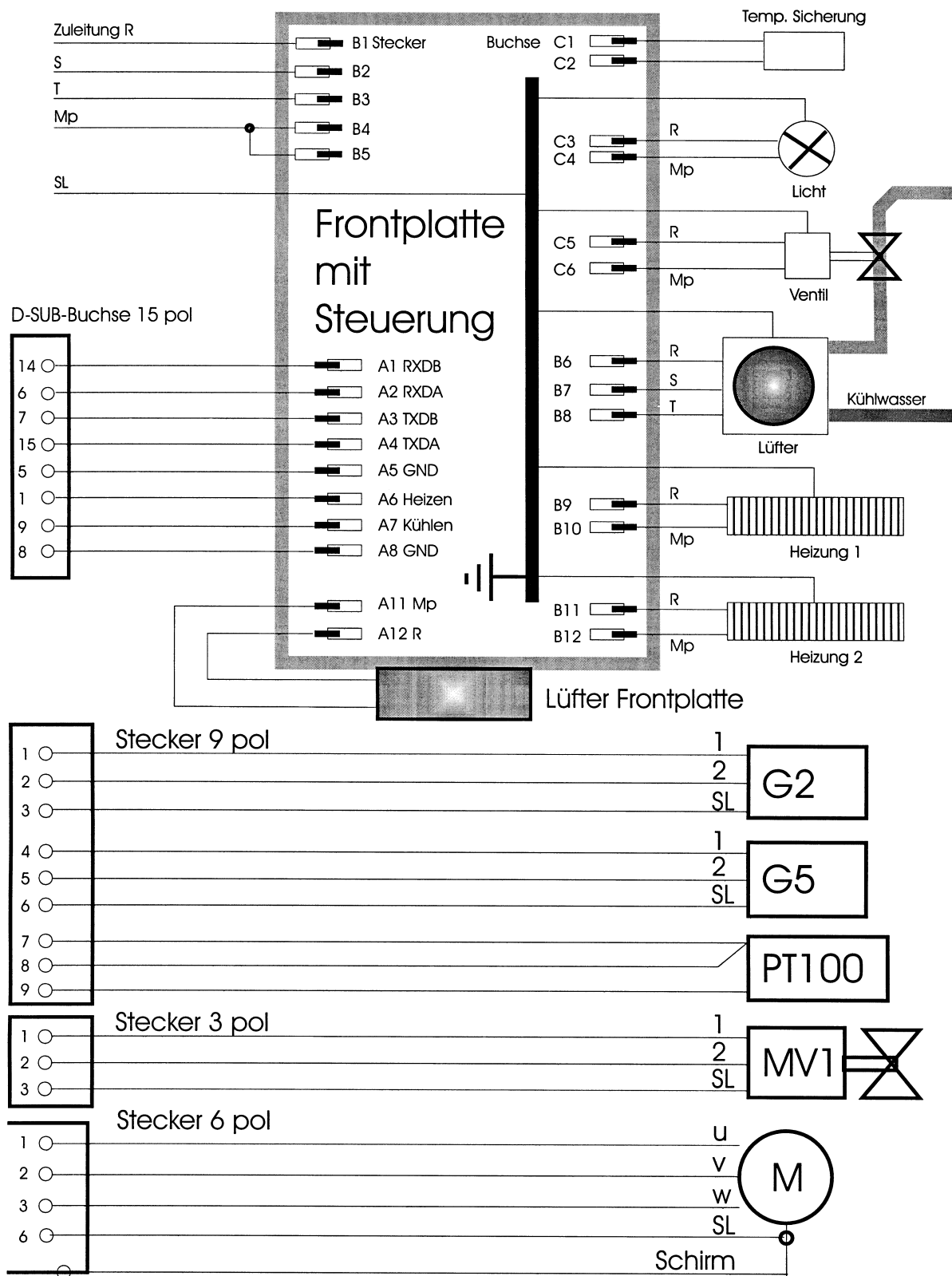
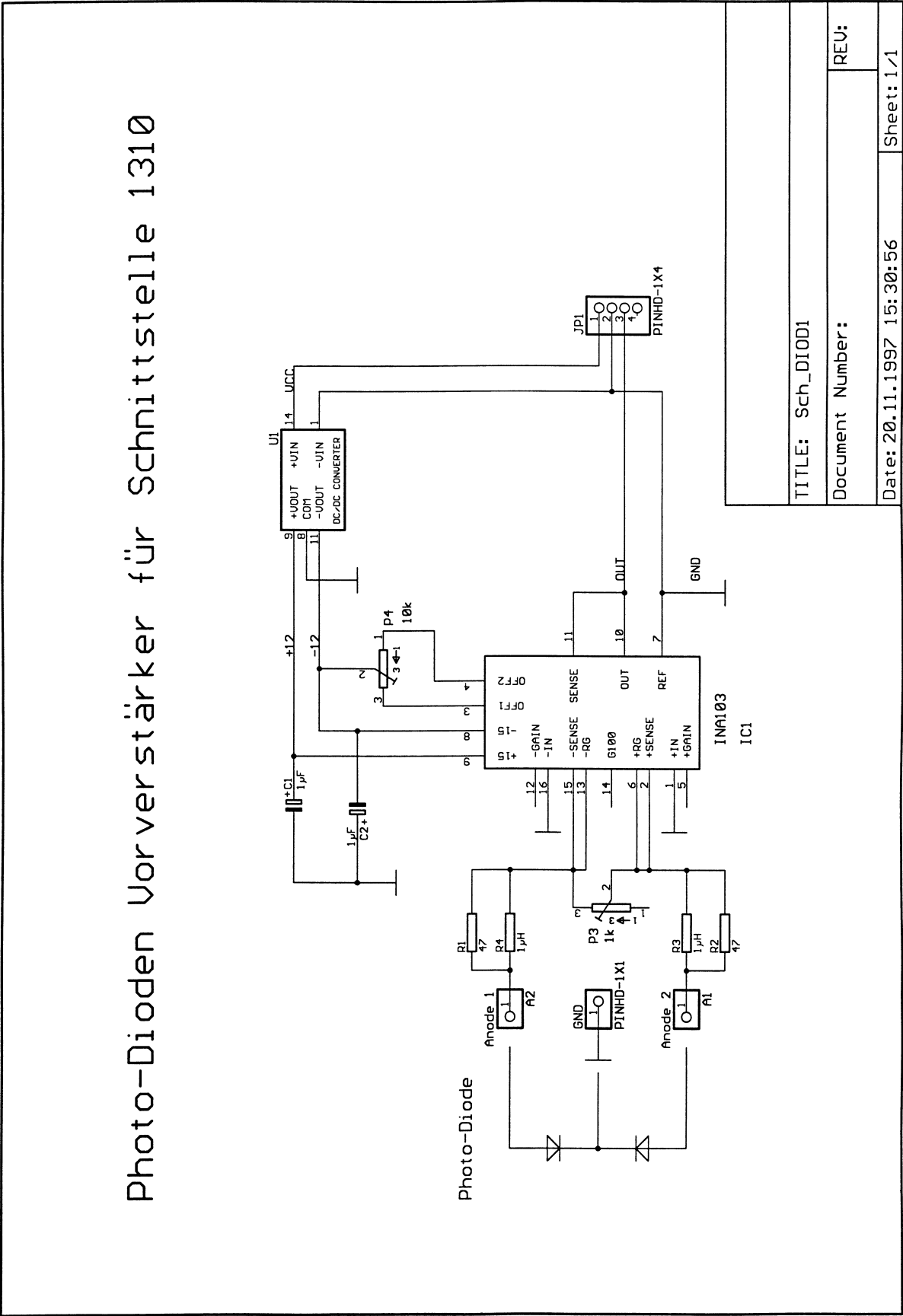


Abbildung VII.57: Schaltplan zum Luftthermostaten (Plan 2/2) [596].

Photo-Dioden Vorverstärker für Schnittstelle 1310



TITLE: Sch\_DIOD1

Document Number: REV:

Date: 20.11.1997 15:30:56 Sheet: 1/1

Abbildung VII.58: Schaltplan zum Referenzlichtdetektor [596].

## VII.7 Programmablaufpläne zum Computerprogramm

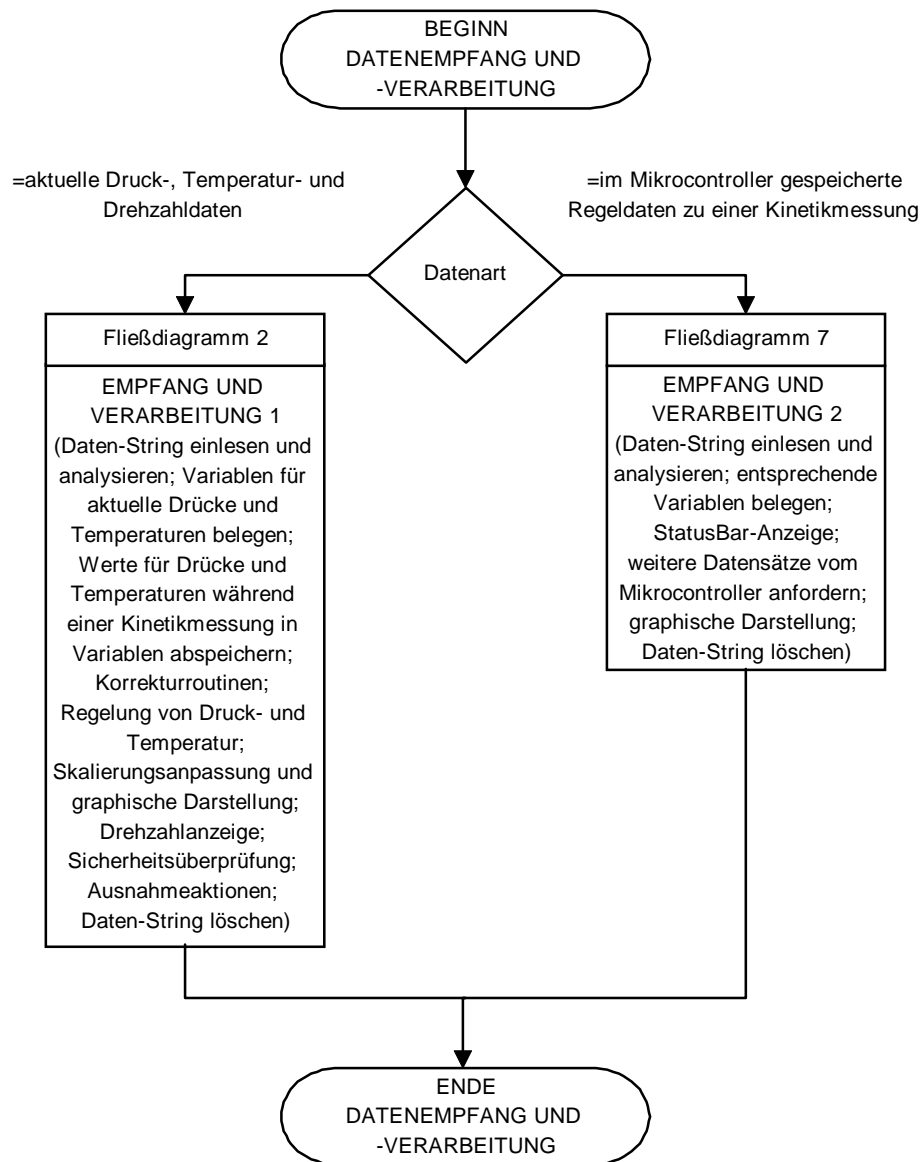


Abbildung VII.59: Programmablaufplan zu DATENEMPfang UND -VERARBEITUNG (Fließdiagramm 1).

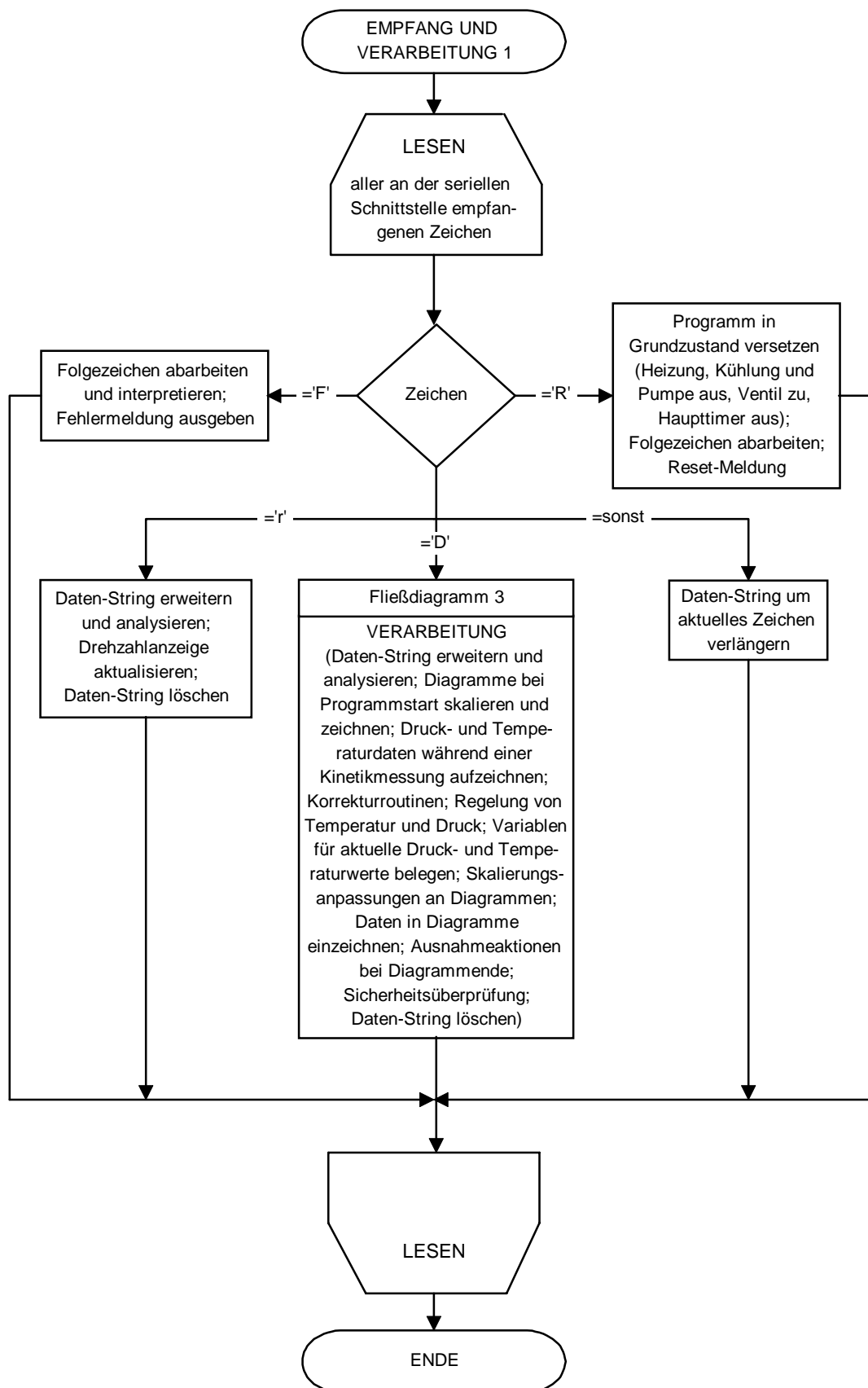


Abbildung VII.60: Detaildarstellung EMPFANG UND VERARBEITUNG 1 (Fließdiagramm 2).

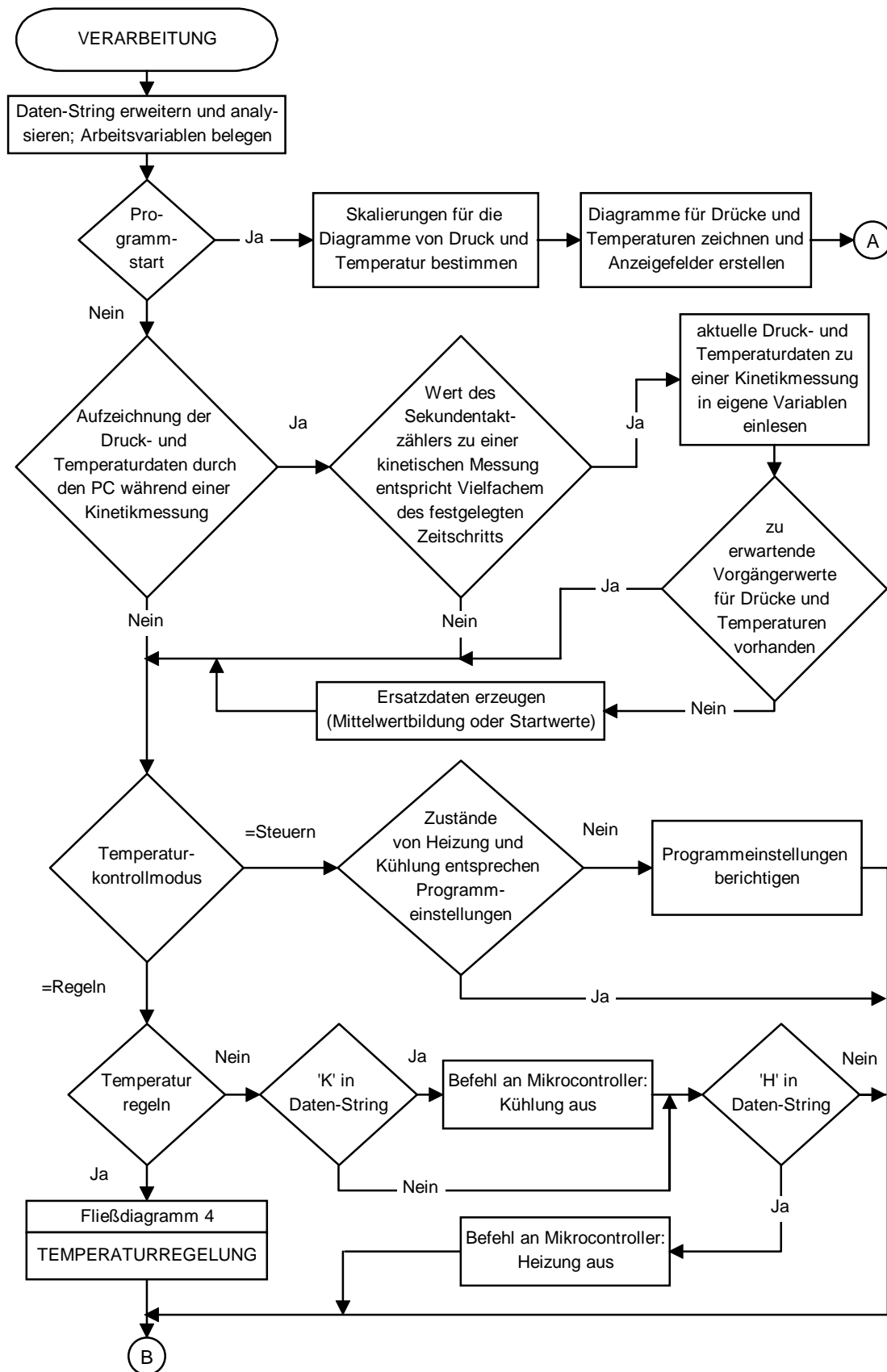


Abbildung VII.61: Detaildarstellung VERARBEITUNG (Plan 1/3)  
(Fließdiagramm 3).

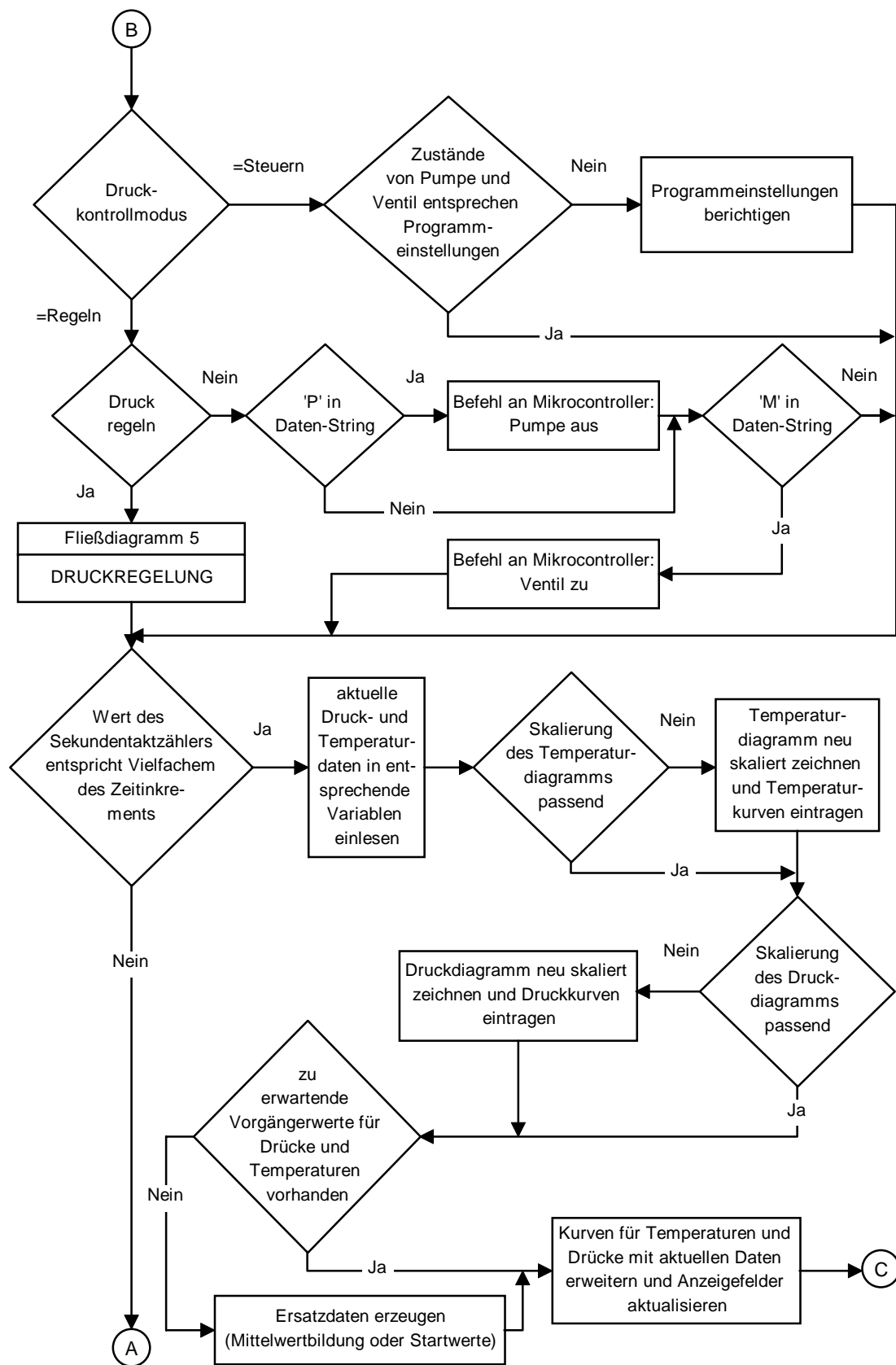


Abbildung VII.62: Detaildarstellung VERARBEITUNG (Plan 2/3)  
(Fließdiagramm 3).

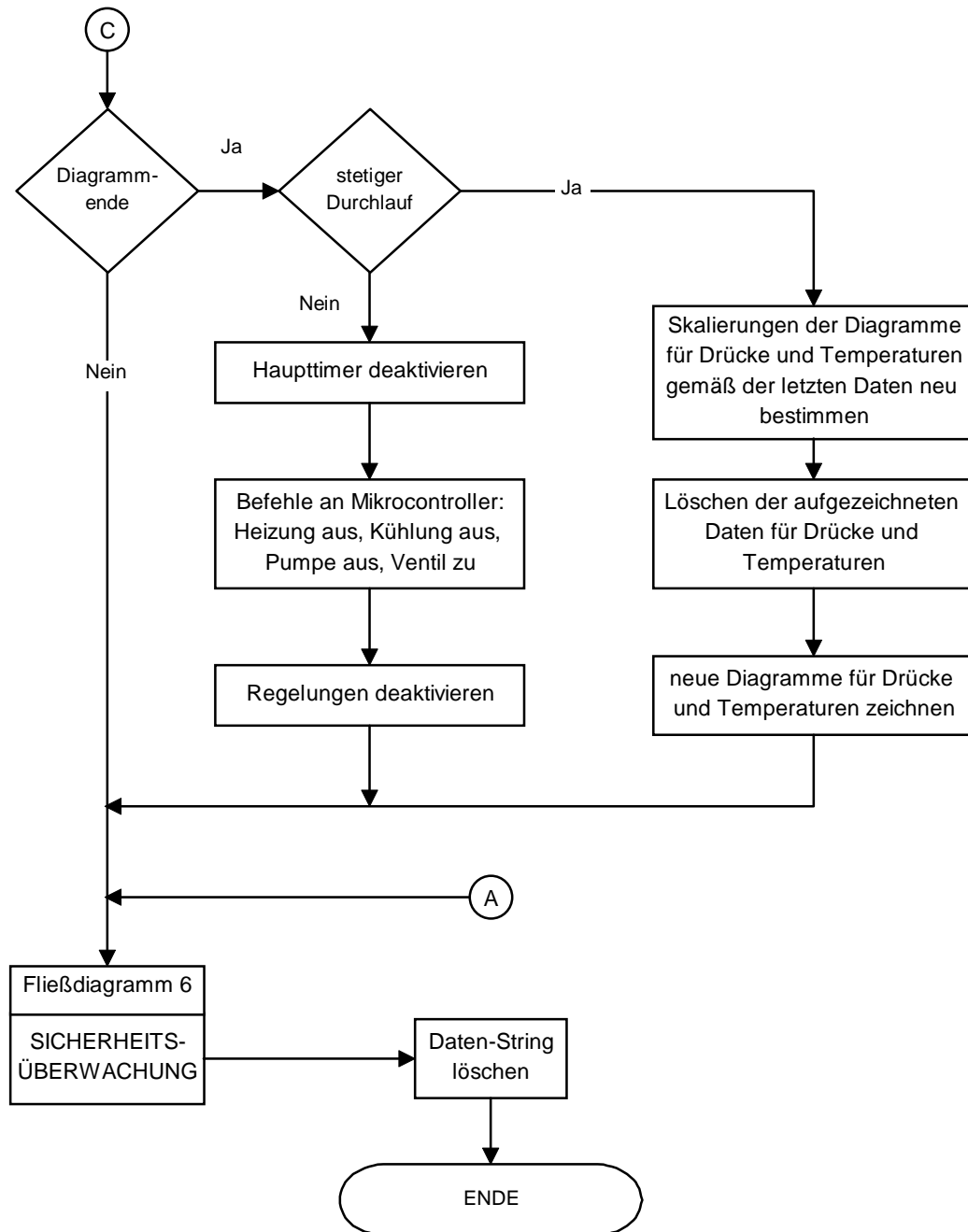


Abbildung VII.63: Detaildarstellung VERARBEITUNG (Plan 3/3)  
(Fließdiagramm 3).

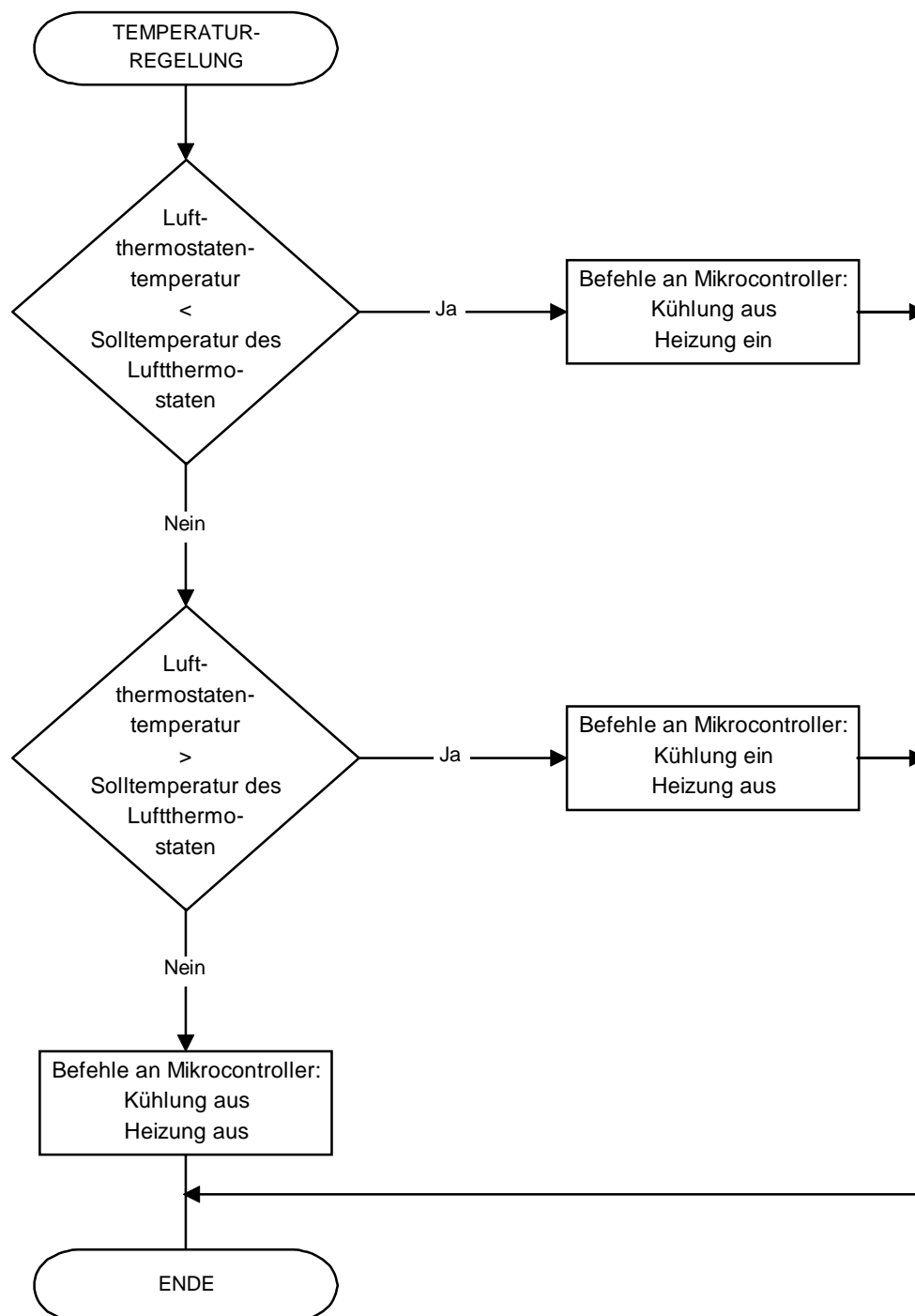


Abbildung VII.64: Detaildarstellung TEMPERATURREGELUNG (Fließdiagramm 4).



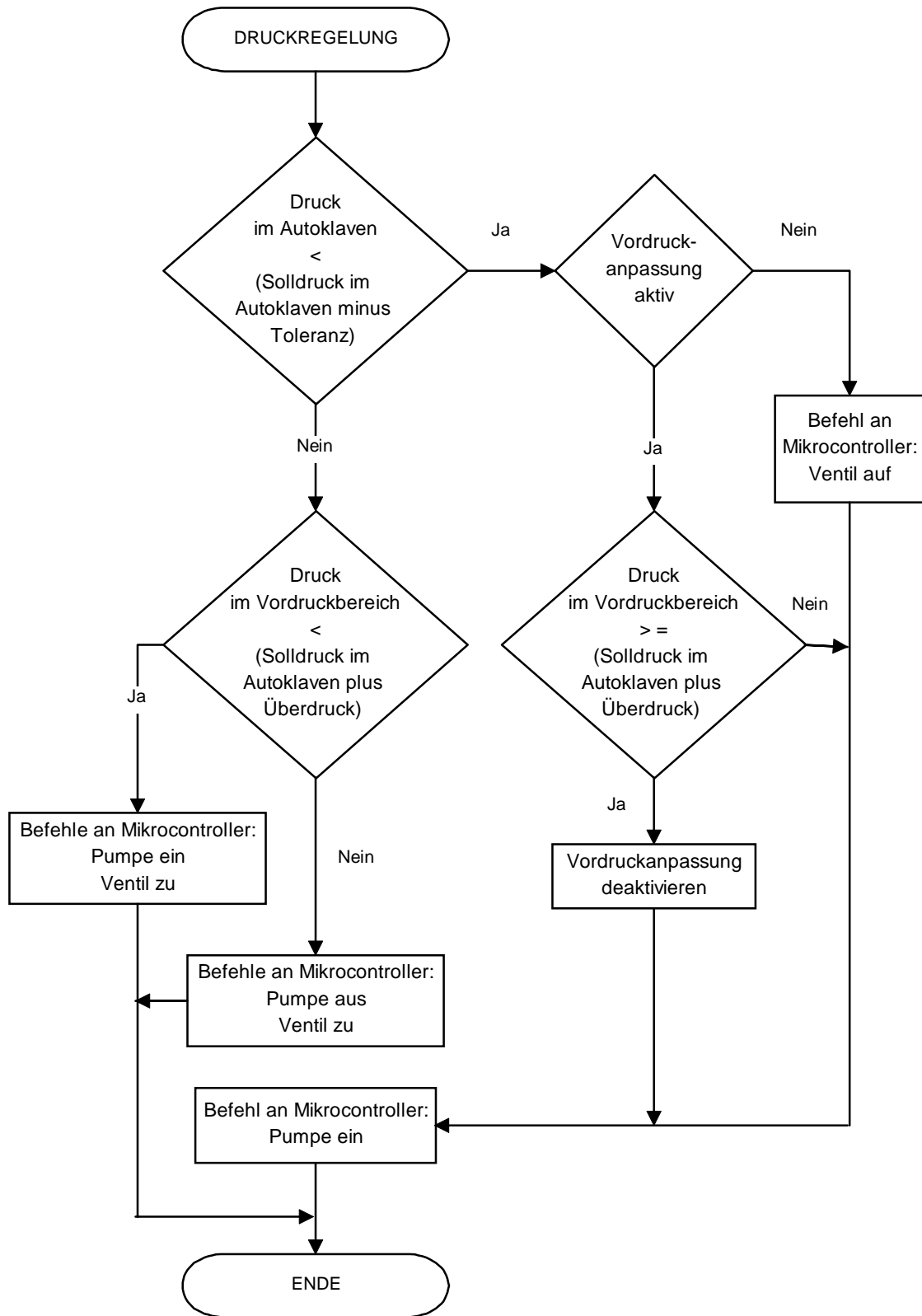


Abbildung VII.65: Detaildarstellung DRUCKREGELUNG (Fließdiagramm 5).

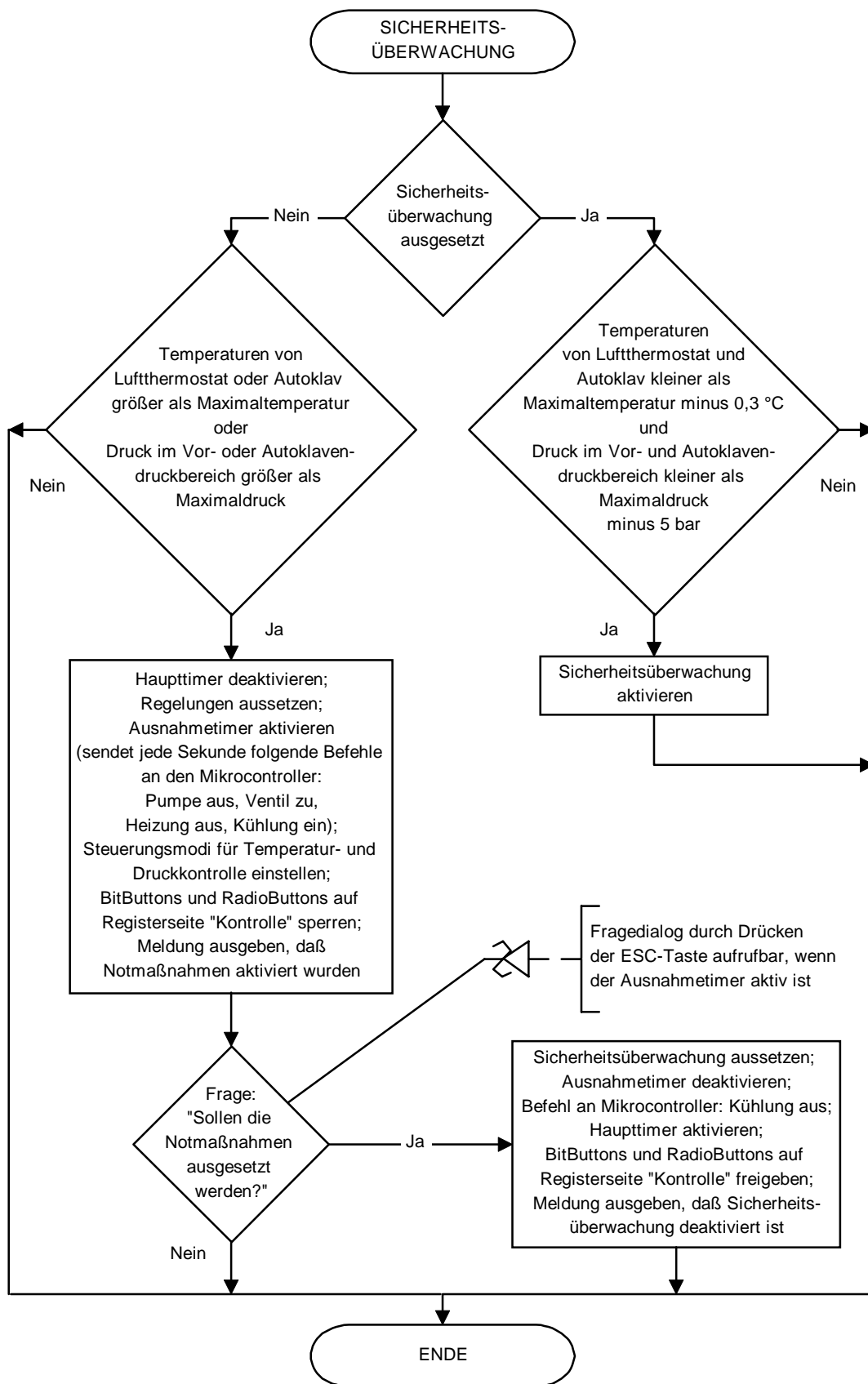


Abbildung VII.66: Detaildarstellung SICHERHEITSÜBERWACHUNG (Fließdiagramm 6).

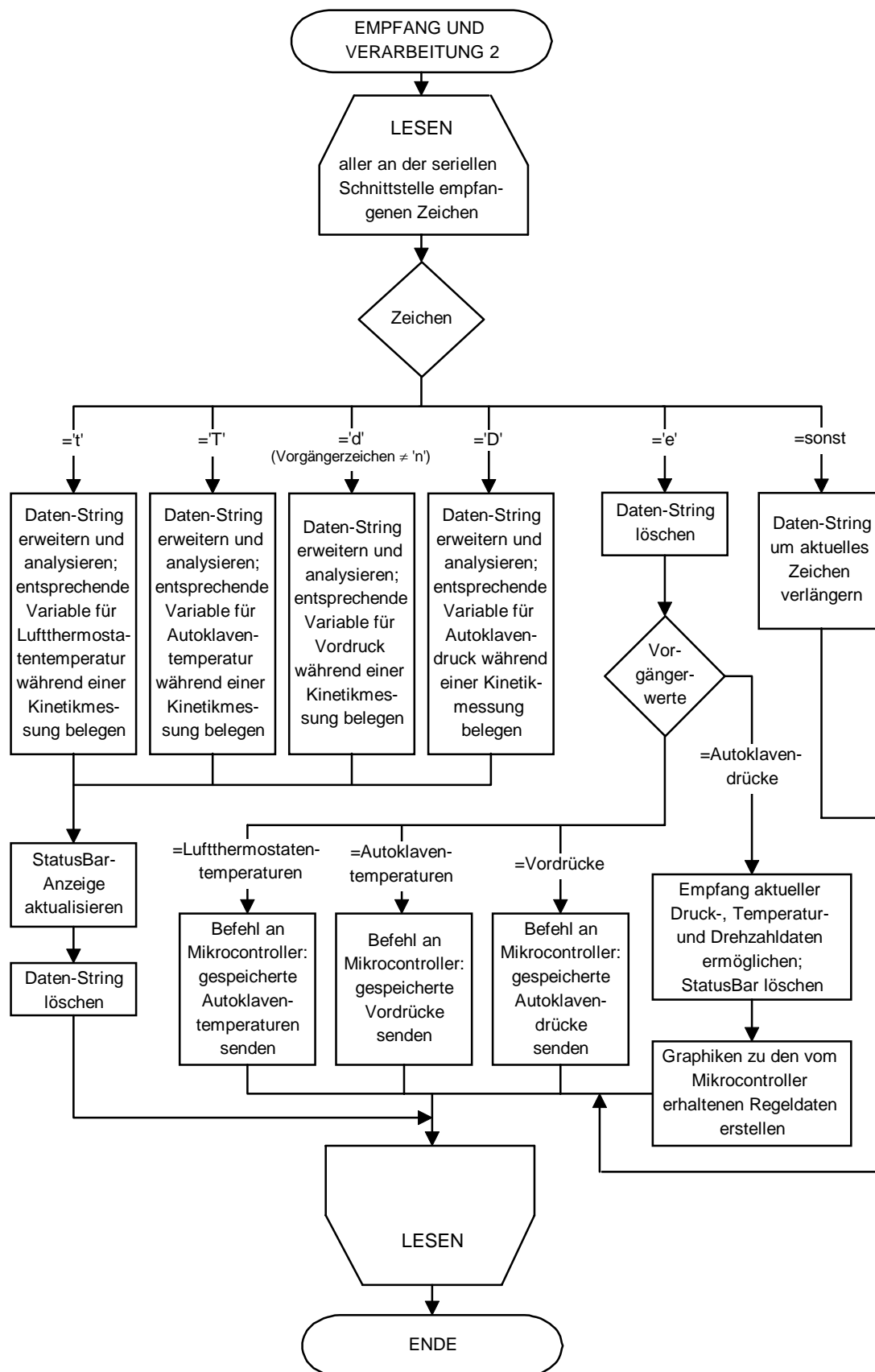


Abbildung VII.67: Detaildarstellung EMPFANG UND VERARBEITUNG 2 (Fließdiagramm 7).

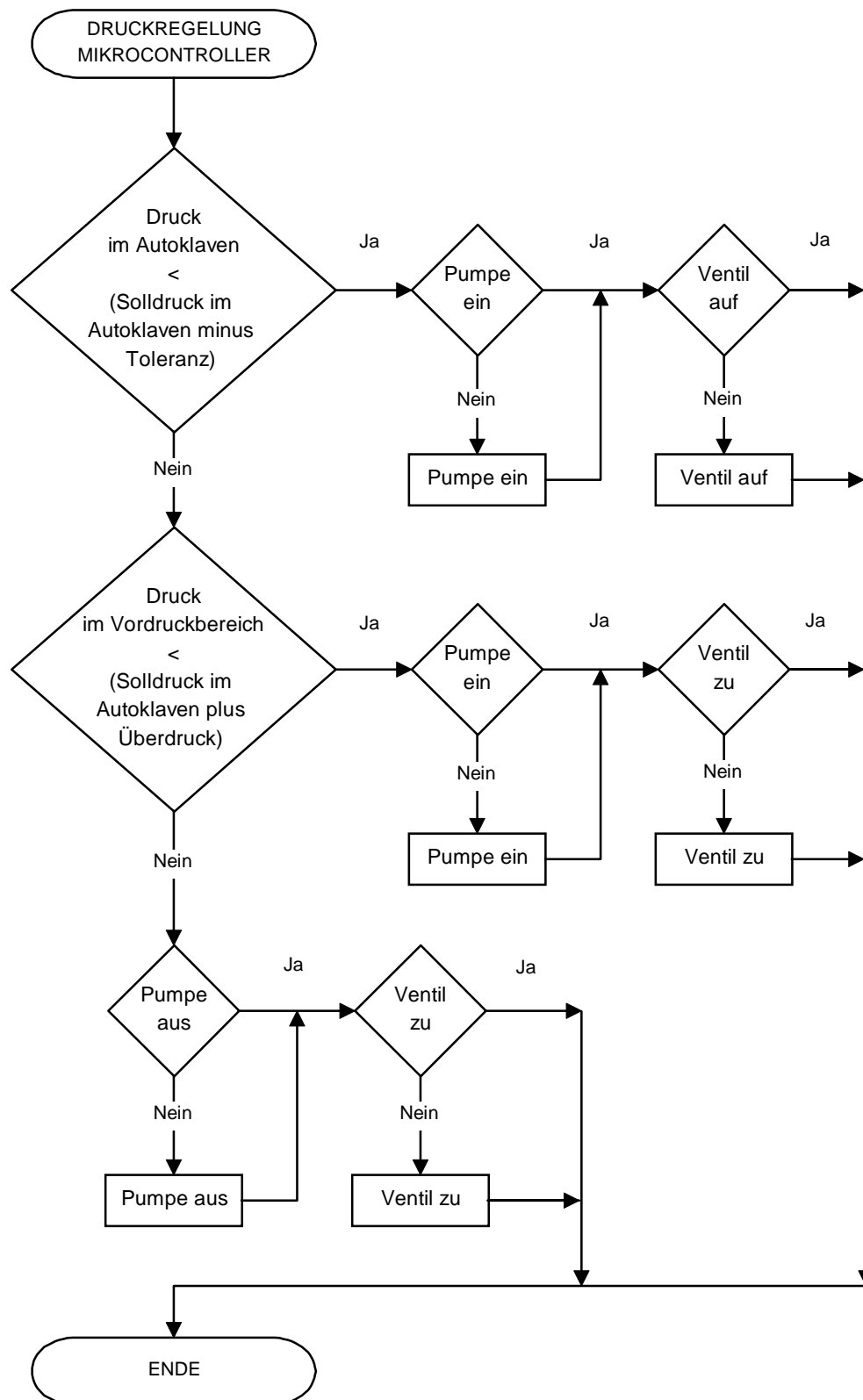


Abbildung VII.68: Detaildarstellung DRUCKREGELUNG MIKROCONTROLLER (Fließdiagramm 8).

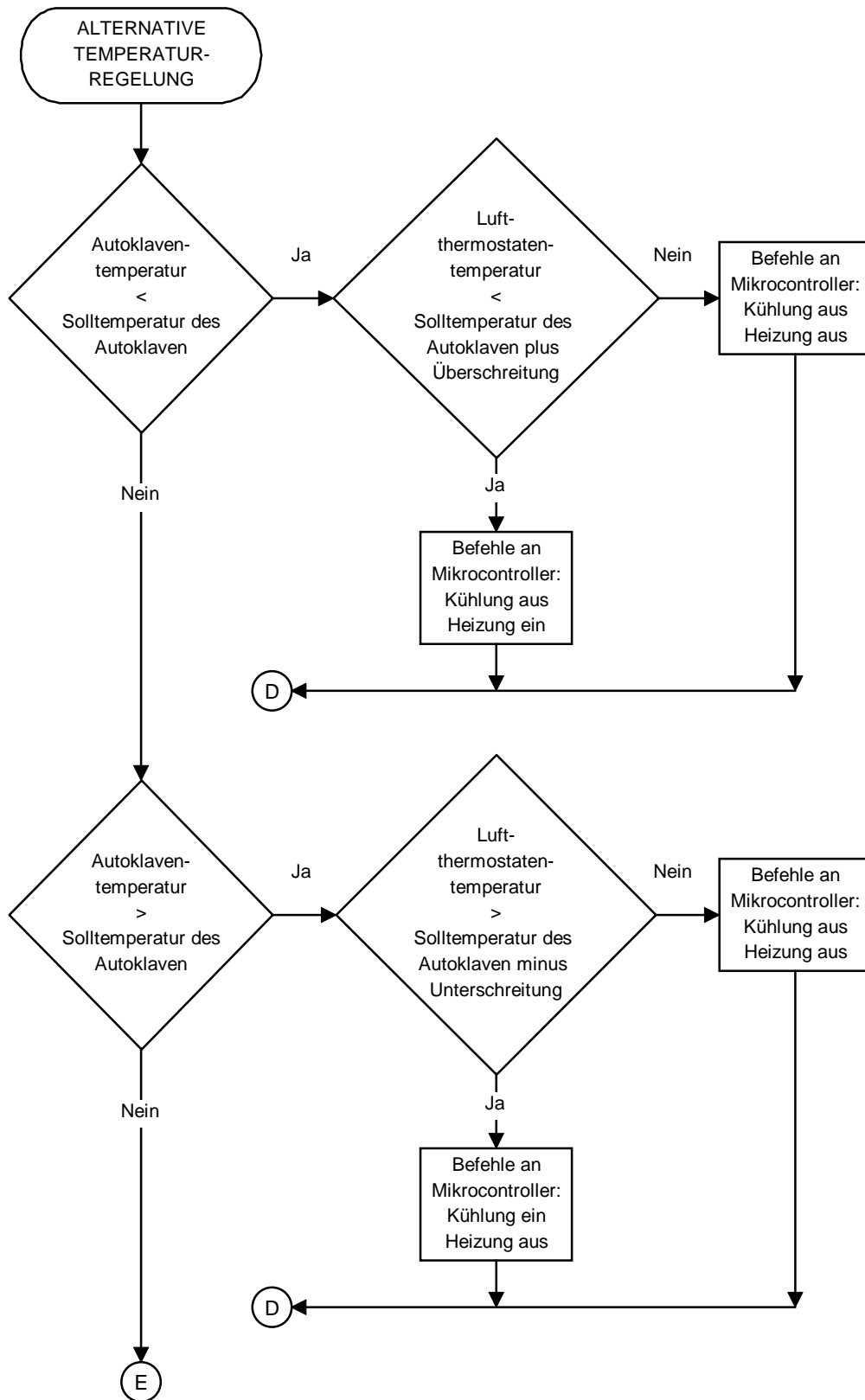


Abbildung VII.69: Detaildarstellung ALTERNATIVE TEMPERATURREGELUNG (Plan 1/2)  
(Fließdiagramm 9).

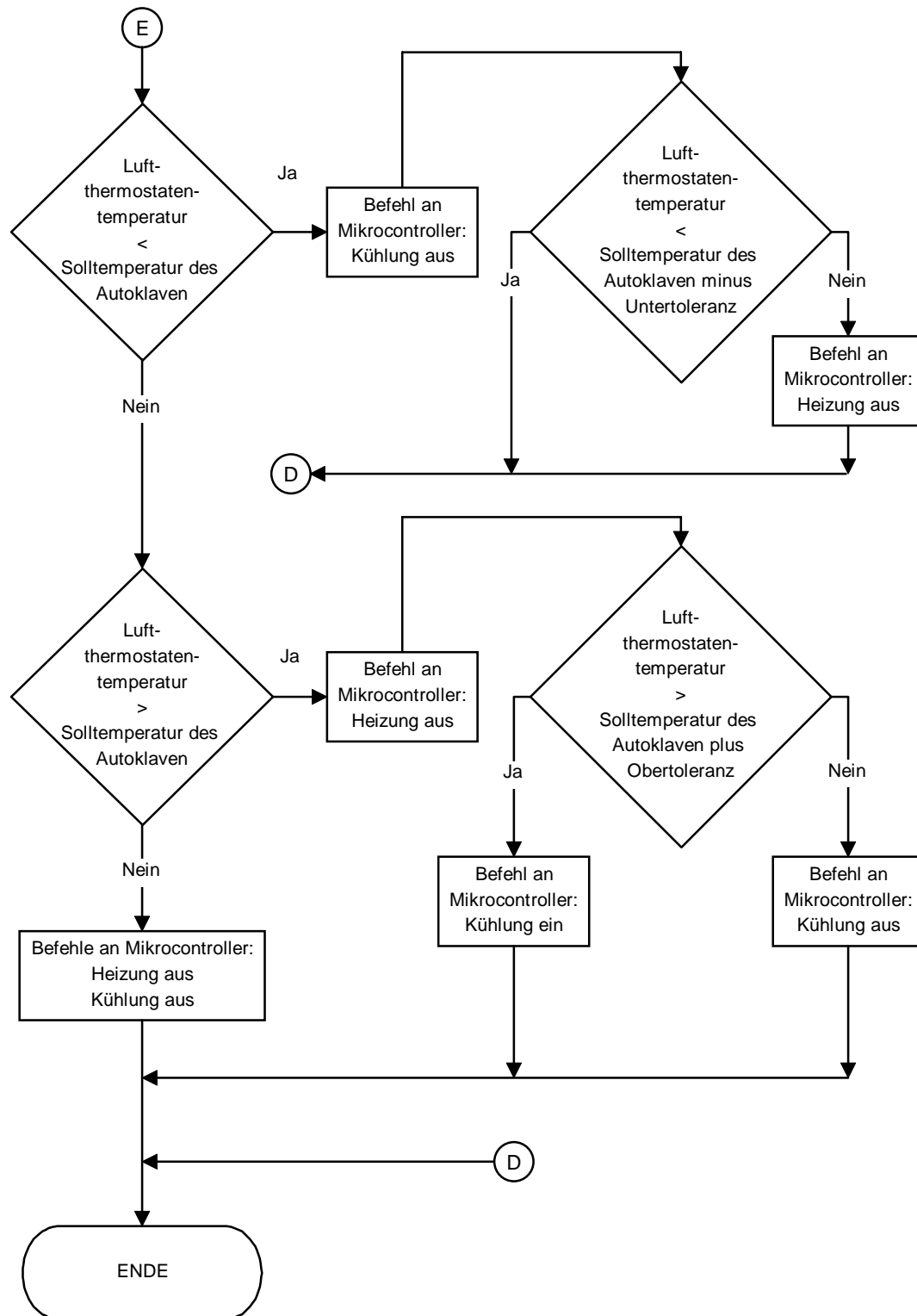


Abbildung VII.70: Detaildarstellung ALTERNATIVE TEMPERATURREGELUNG (Plan 2/2)  
(Fließdiagramm 9).

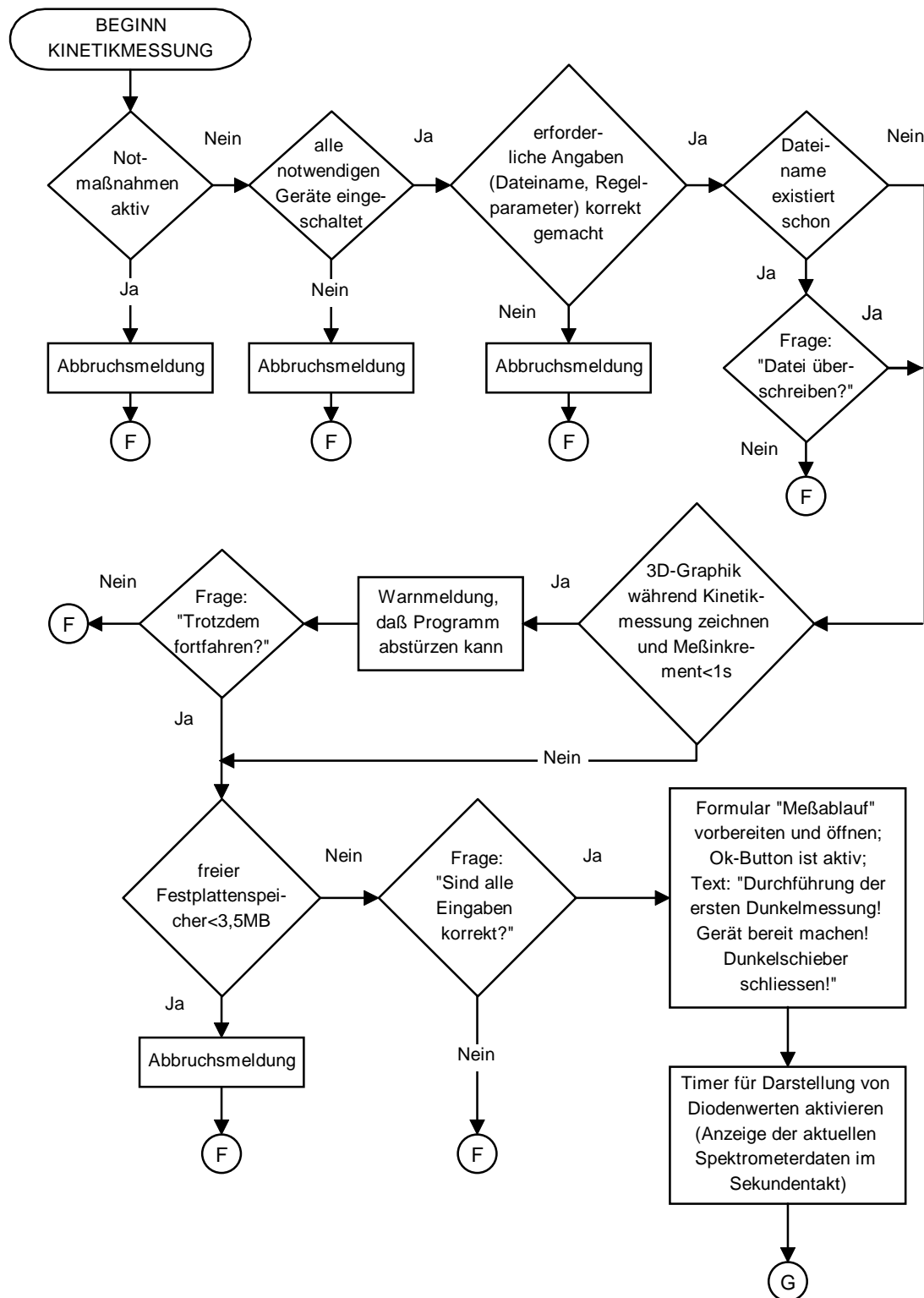


Abbildung VII.71: Programmablaufplan zu einer KINETIKMESSUNG (Plan 1/8)  
(Fließdiagramm 10).

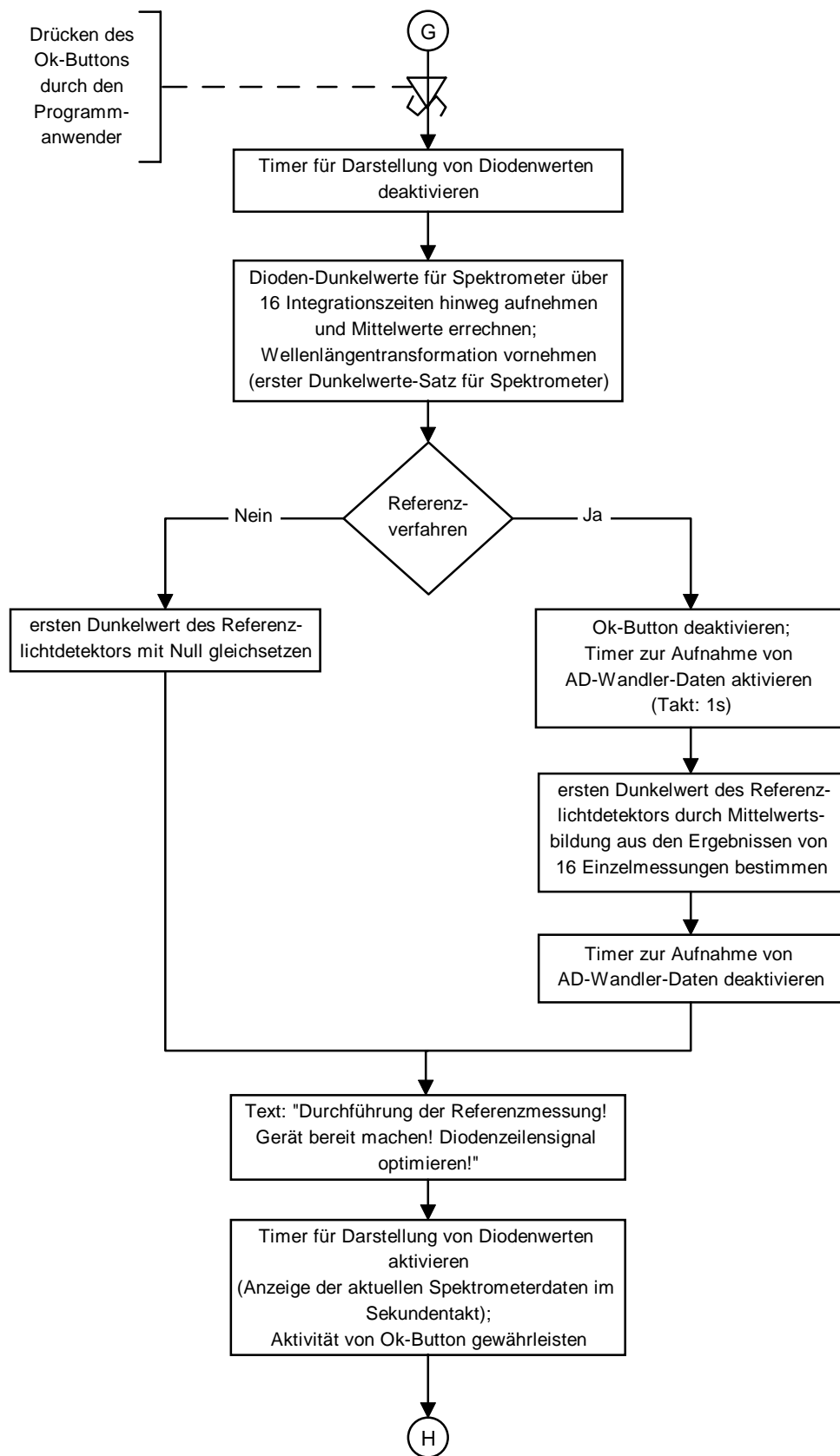


Abbildung VII.72: Programmablaufplan zu einer KINETIKMESSUNG (Plan 2/8)  
(Fließdiagramm 10).



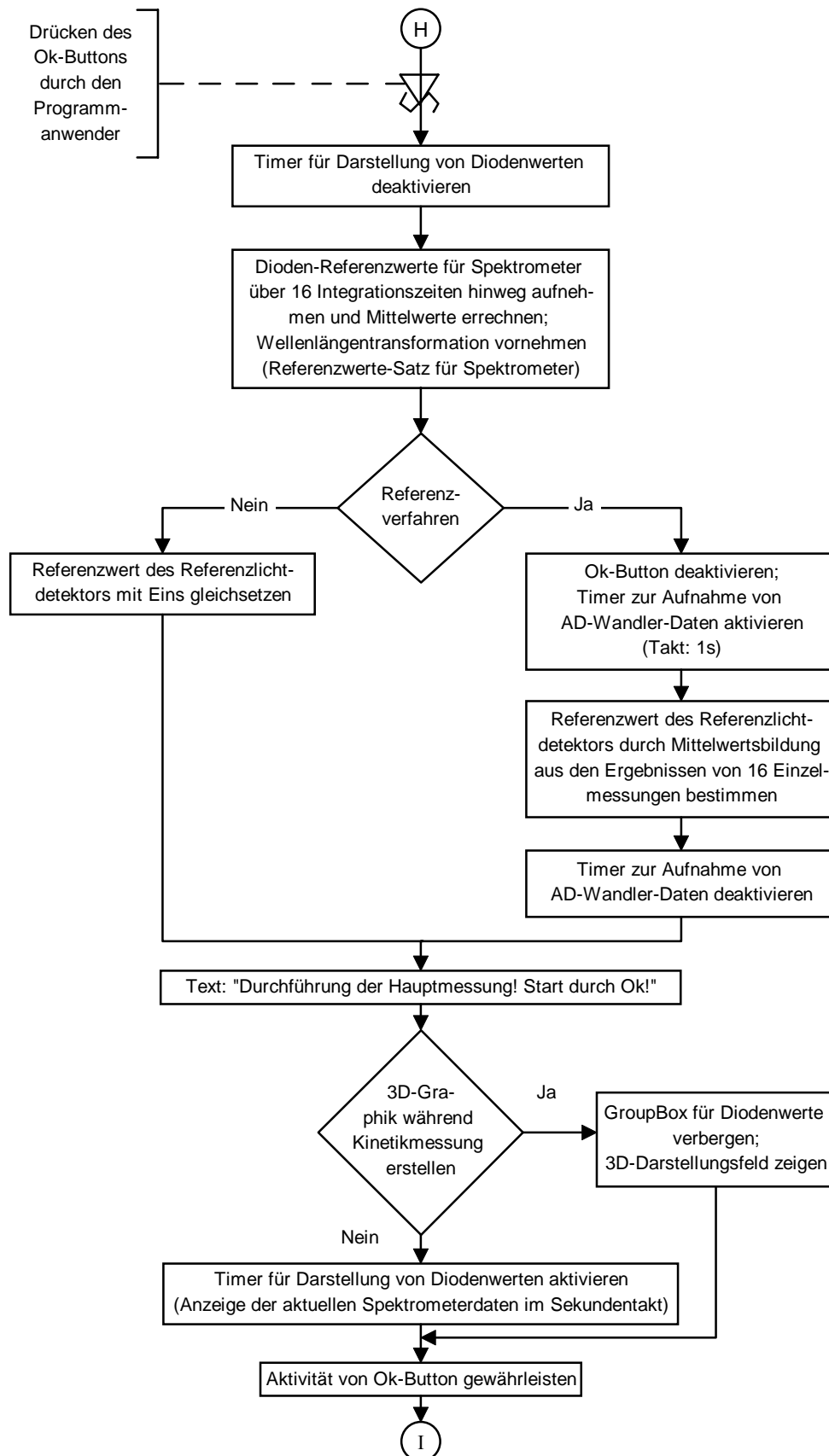


Abbildung VII.73: Programmblaufplan zu einer KINETIKMESSUNG (Plan 3/8)  
(Fließdiagramm 10).

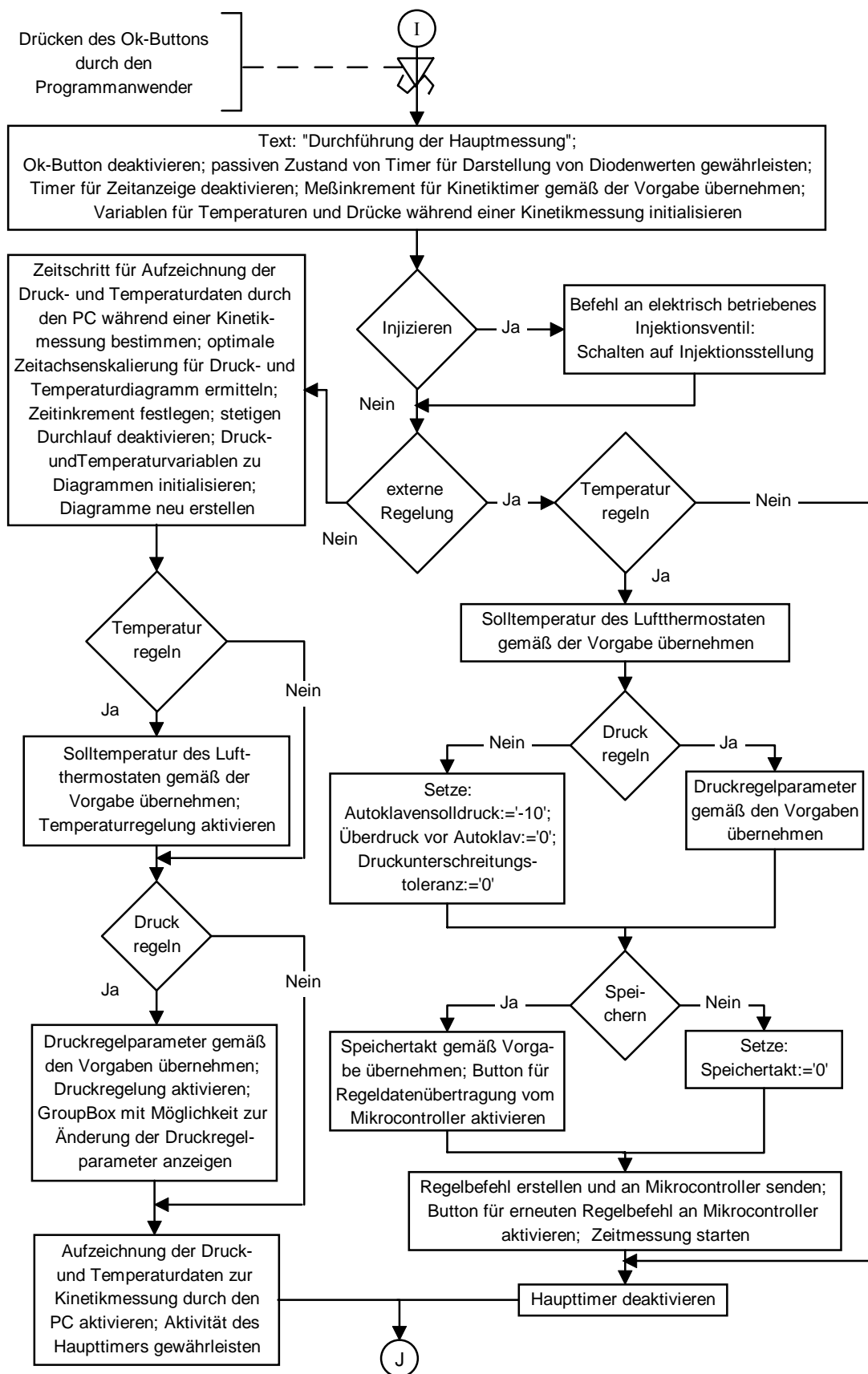


Abbildung VII.74: Programmablaufplan zu einer KINETIKMESSUNG (Plan 4/8)  
(Fließdiagramm 10).

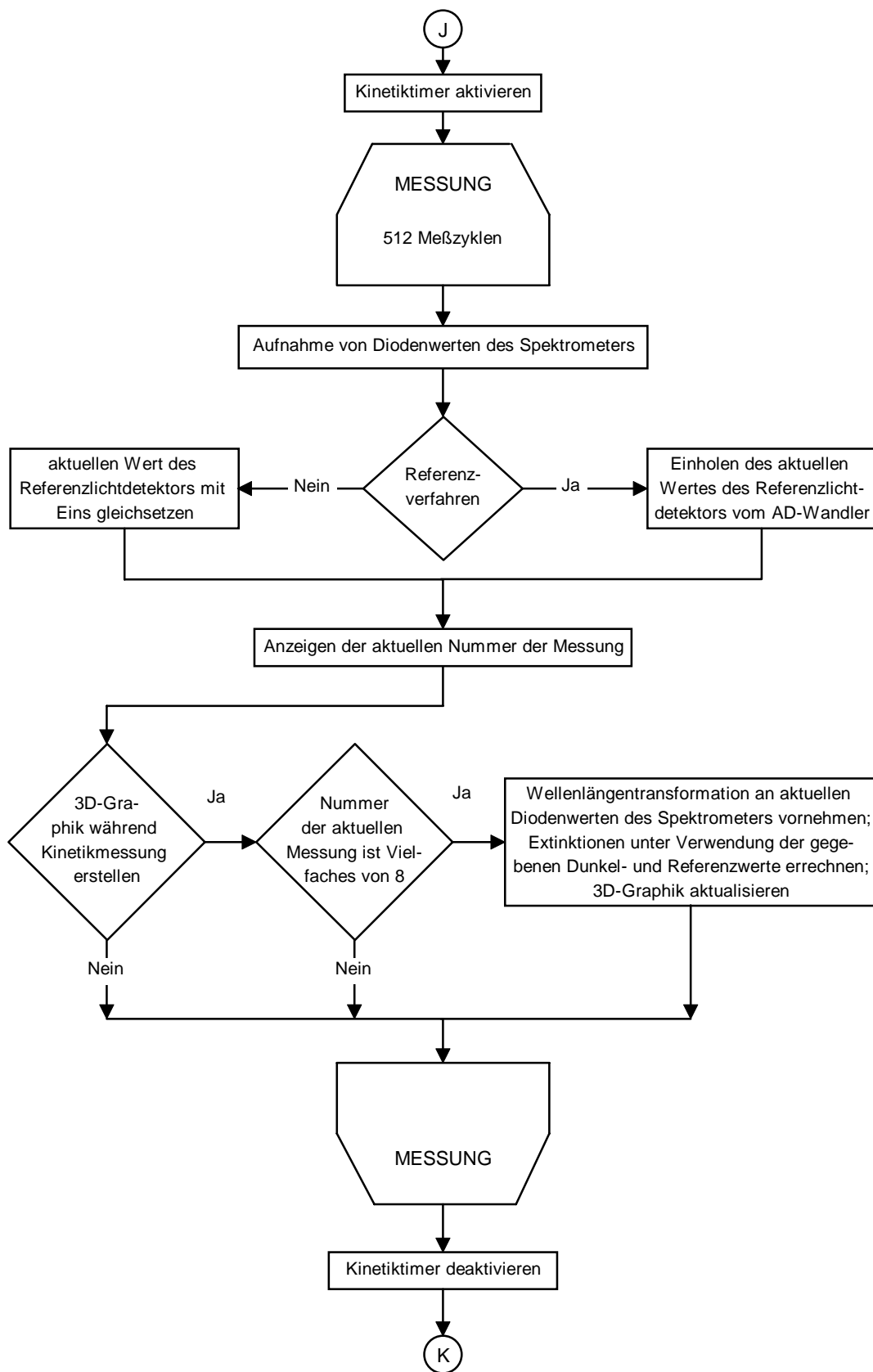


Abbildung VII.75: Programmablaufplan zu einer KINETIKMESSUNG (Plan 5/8)  
(Fließdiagramm 10).

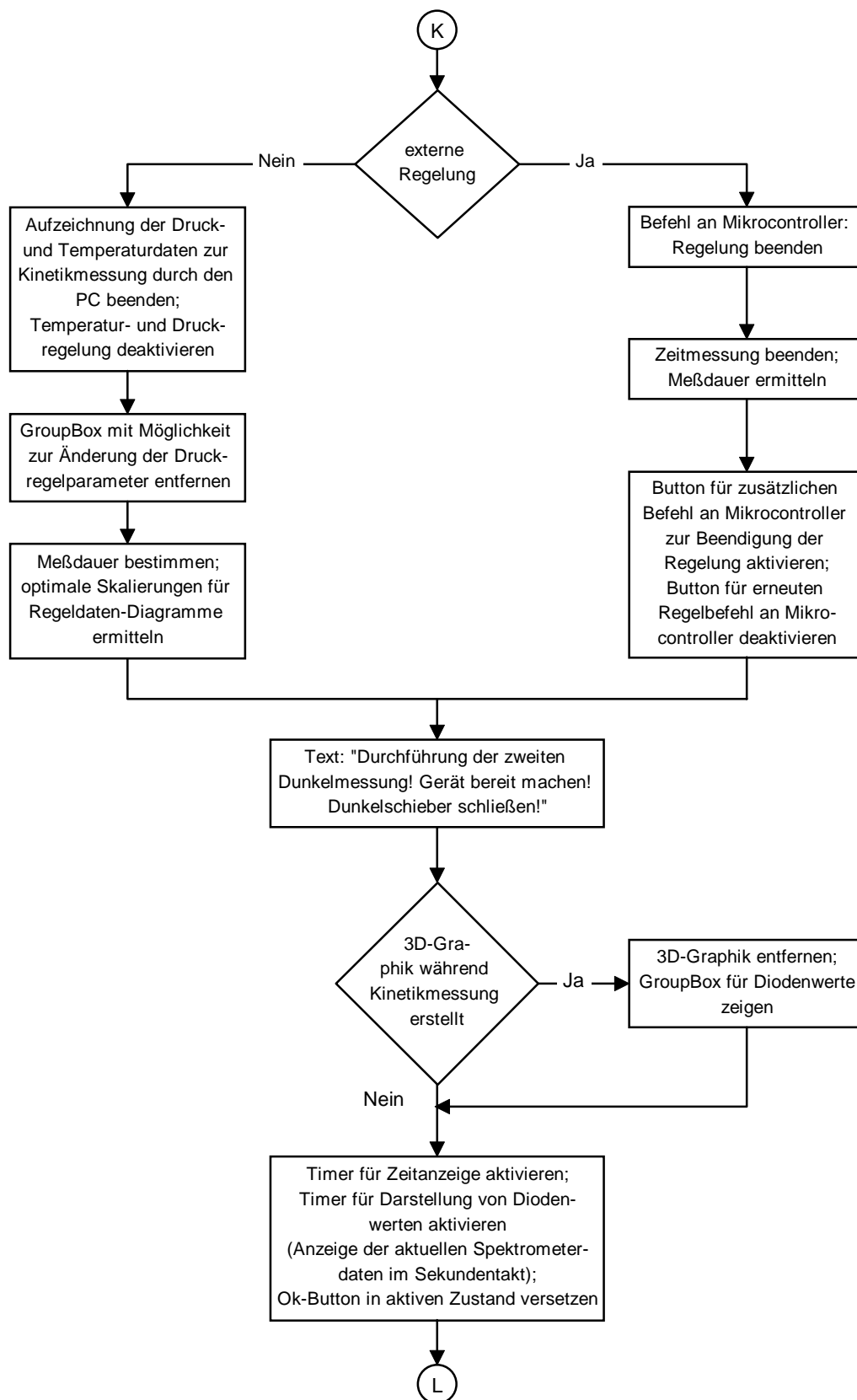


Abbildung VII.76: Programmablaufplan zu einer KINETIKMESSUNG (Plan 6/8)  
(Fließdiagramm 10).

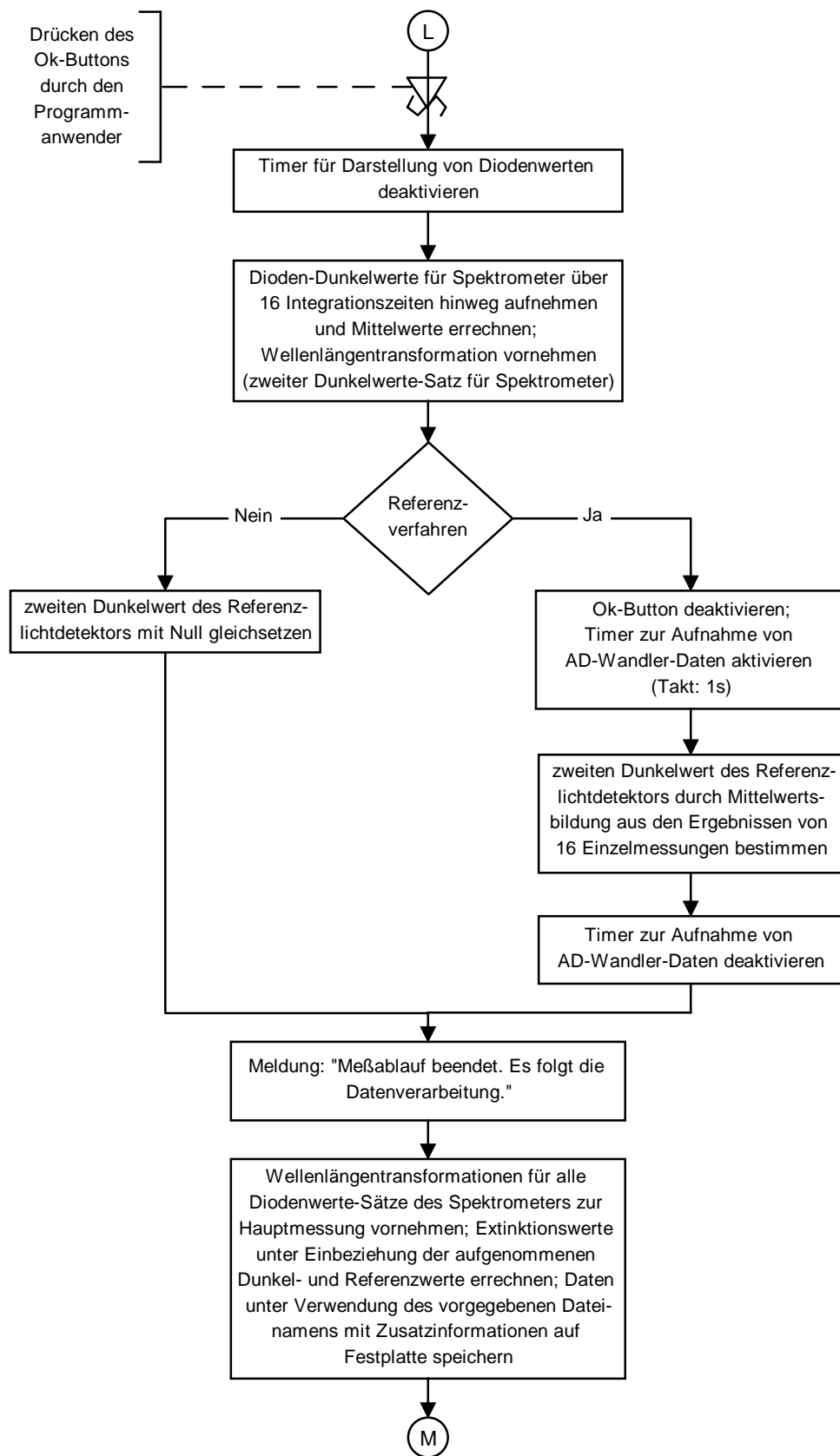


Abbildung VII.77: Programmablaufplan zu einer KINETIKMESSUNG (Plan 7/8)  
(Fließdiagramm 10).

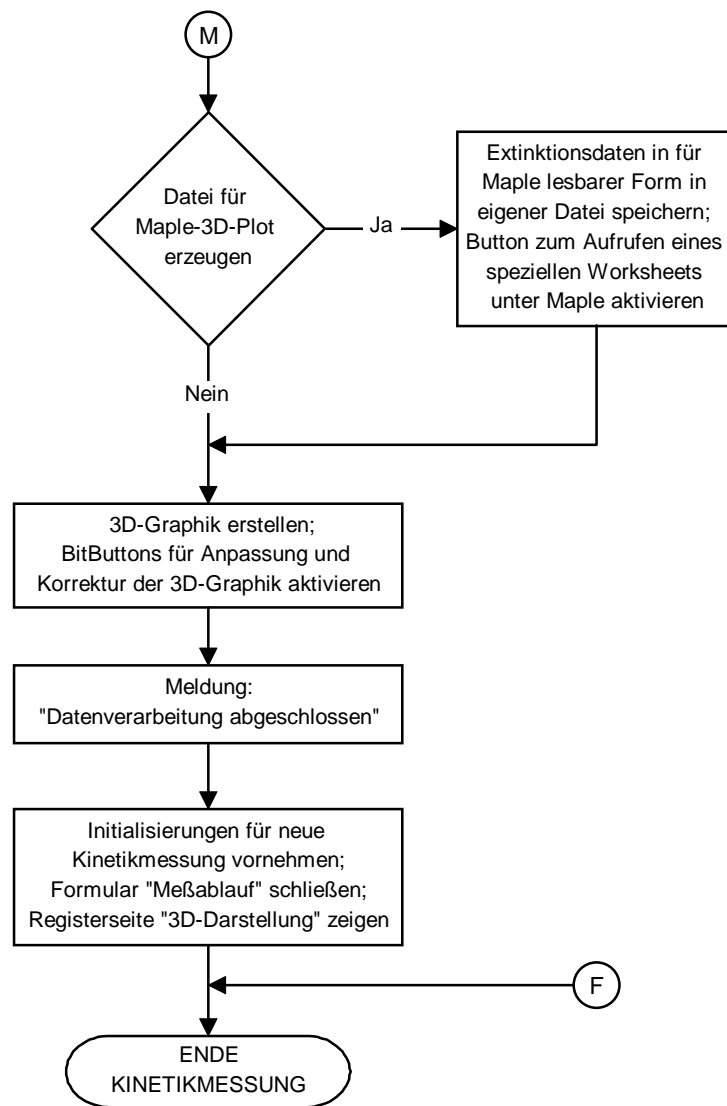


Abbildung VII.78: Programmablaufplan zu einer KINETIKMESSUNG (Plan 8/8)  
(Fließdiagramm 10).

## VII.8 Quellcodes

```
unit Komm_MC;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs, comm_async, StdCtrls;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Comm1: TComm;
    Button1: TButton;
    Edit1: TEdit;
    Edit2: TEdit;
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure Comm1CharReceived(Sender: TObject; cbInQue: Integer);
    procedure FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
  private
    { Private-Deklarationen }
    procedure Sende_Zeichen(Zeichen:String);
  public
    { Public-Deklarationen }
  end;

var
  Form1: TForm1;
  Antwort:String;

implementation

{$R *.DFM}

procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
begin
  Comm1.Open;
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  Sende_Zeichen(Edit1.Text);
end;

procedure TForm1.Sende_Zeichen(Zeichen:String);
var
  ZeichenKette:String;
  i:Byte;
begin
  ZeichenKette:=Zeichen+#13#10;
  if Comm1.Connected then
    for i:=1 to Length(ZeichenKette) do Comm1.Write(@ZeichenKette[i],1)
  else ShowMessage('Serielle Schnittstelle nicht aktiv!');
```

```

end;

procedure TForm1.Comm1CharReceived(Sender: TObject; cbInQue: Integer);
var
  Buf: Char;
  Ret: Byte;
begin
  Ret:=Comm1.Read(@Buf,1);
  if Ret>0 then
    repeat
      Antwort:=Antwort+Buf;
      Ret:=Comm1.Read(@Buf,1);
    until Ret=0;
    Edit2.Text:=Antwort;
  end;

procedure TForm1.FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
begin
  Comm1.Close;
end;

end.

```

Quelltext 1: Programmierbeispiel zur Kommunikation mit dem Mikrocontroller unter  
Verwendung der Komponente TComm.

```

unit Komm_IV;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, CommDrv;

type
  TForm1 = class(TForm)
    CommPortDriver1: TCommPortDriver;
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
    procedure FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
  private
    { Private-Deklarationen }
    procedure Befehl_an_InjektionsVentil(Zeichen:Char);
  public
    { Public-Deklarationen }
  end;

var
  Form1: TForm1;

```



implementation

{SR \*.DFM}

```
procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
begin
  CommPortDriver1.Connect;
  if (not CommPortDriver1.Connected) then
    ShowMessage('Initialisierung der Schnittstelle zur Kommunikation'+#13#10+
      'mit dem Injektionsventil fehlgeschlagen !');
end;
```

```
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  Befehl_an_Injektionsventil('1');
end;
```

```
procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
begin
  Befehl_an_Injektionsventil('2');
end;
```

```
procedure TForm1.Befehl_an_InjektionsVentil(Zeichen:Char);
begin
  if CommPortDriver1.Connected then
    begin
      if (not CommPortDriver1.SendString(Zeichen)) then
        Showmessage('Zeichenübertragung fehlgeschlagen!');
      end
    else ShowMessage('Fehler!'+#13#10+'Schnittstelle ist nicht aktiv!');
  end;
```

```
procedure TForm1.FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
begin
  CommPortDriver1.Disconnect;
end;
```

end.

Quelltext 2: Programmierbeispiel für die Befehlserteilung an das elektrisch betriebene Injektionsventil unter Verwendung der Komponente TcommPortDriver.

unit Komm\_MCS220;

interface

uses

Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs, HW\_32;

type

BiosArray=Array[0..15] of Byte;

pBiosArray=^BiosArray;

```

Dioden_Werte_Feld=Array[0..511] of Word;
pDioden_Werte_Feld:=^Dioden_Werte_Feld;
TForm1 = class(TForm)
  VicHw321: TVicHw32;
  Button1: TButton;
  procedure Button1Click(Sender: TObject);
private
  { Private-Deklarationen }
  function Mittelwerte_ueber_16_Integrationszeiten:Dioden_Werte_Feld;
public
  { Public-Deklarationen }
end;

```

```

var
  Form1:TForm1;
  pBios:pBiosArray;
  pBioszaehler:pDioden_Werte_Feld;

```

implementation

```
{ $R *.DFM }
```

```

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  Mittelwerte_ueber_16_Integrationszeiten;
end;

```

```

function TForm1.Mittelwerte_ueber_16_Integrationszeiten:Dioden_Werte_Feld;
const
  Anzahl_Integrationen=16;
var
  i:Byte;
  j:Word;
  Werte,Werte_Summe:Dioden_Werte_Feld;
begin
  for j:=0 to 511 do Werte_Summe[j]:=0;
  for j:=0 to 511 do Werte[j]:=0;
  for i:=1 to Anzahl_Integrationen do
    begin
      with VicHW321 do begin
        OpenDriver;
        if ActiveHW then
          begin
            pBios:=MapPhysToLinear($D0000,1);
            repeat
              until (pBios^[0] and 64) =64;           {Spektrometer scannt nicht}
            pBios:=MapPhysToLinear($D0800,1);
            pBios^[0]:=$01;
            pBios:=MapPhysToLinear($D0000,1);
            repeat
              until (pBios^[0] and 128)=0;           {Datenanforderung beendet}
            pBioszaehler:=MapPhysToLinear($D0C00,512);
            for j:=0 to 511 do Werte[j]:=pBioszaehler^[j];
            for j:=0 to 511 do Werte_Summe[j]:=Werte_Summe[j]+Werte[j];
          CloseDriver;

```

```

    end
    else ShowMessage('Fehler');
    end;
end;
for j:=0 to 511 do Werte[j]:=round(Werte_Summe[j]/Anzahl_Integrationen);
Result:=Werte;
end;

end.

```

Quelltext 3: Programmierbeispiel zur Kommunikation mit dem Dioden-Array-Spektrophotometer MCS220 unter Verwendung der Komponente TVicHW32; 16malige Datenaufnahme mit anschließender Mittelwertbildung.

```

unit Komm_AD;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, HW_32;

type
  TpBios=^Byte;
  TForm1 = class(TForm)
    VicHw321: TVicHw32;
    Button1: TButton;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
  private
    { Private-Deklarationen }
    procedure AD_Wandler_Datenaufnahme(var AD_Wandler_Wert:Integer;
                                         var AD_Wandler_ok:Boolean);
  public
    { Public-Deklarationen }
  end;

var
  Form1: TForm1;
  pBios:TpBios;
  AD_Wert:Integer;
  AD_Wandler_ok:Boolean;

implementation

{$R *.DFM}

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  AD_Wandler_Datenaufnahme(AD_Wert,AD_Wandler_ok);
end;

procedure TForm1.AD_Wandler_Datenaufnahme(var AD_Wandler_Wert:Integer;var
AD_Wandler_ok:Boolean);

```

```

var
busy,Abbrecher,LowByte,HighByte:Byte;
begin
  with VicHW321 do
  begin
    OpenDriver;
    if ActiveHW then begin
      AD_Wandler_ok:=True;
      pBios:=MapPhysToLinear($D0300,1);

      pBios^:=$BF;
      {Grundzustand}
      {1011 1111 RD,/CS, HBEN,CONVST}

      {Low/High-Startsignal ---> Wandeln }
      {/ steht für Low-Zustand}
      pBios^:=$AF;
      {1010 1111 RD,/CS, HBEN,/CONVST}
      pBios^:=$BF;
      {1011 1111 RD,/CS, HBEN,CONVST}

      Abbrecher:=0;
      Repeat
      inc(Abbrecher);
      busy:=pBios^;
      until ((busy and $01)=0)or(Abbrecher=30);
      {Warten}
      {bis Wandlung fertig oder Störung}

      if Abbrecher=30 then AD_Wandler_ok:=False
      else
      begin
        {Anforderung des Low-Byte}
        pBios^:=$9F;
        {1001 1111 RD,/CS,/HBEN,CONVST}
        pBios^:=$5F;
        {0101 1111 /RD,CS,/HBEN,CONVST}
        pBios:=MapPhysToLinear($D0300,1);
        {Low-Byte lesen}
        LowByte:=pBios^;

        {Anforderung des High-Byte}
        pBios^:=$BF;
        {1011 1111 RD,/CS, HBEN,CONVST}
        pBios^:=$7F;
        {0111 1111 /RD, CS, HBEN, CONVST}
        pBios:=MapPhysToLinear($D0300,1);
        {High-Byte lesen}
        HighByte:=pBios^;

        {Grundzustand}
        pBios^:=$BF;
        {1011 1111 RD,/CS, HBEN,CONVST}

        if HighByte>31 then HighByte:=HighByte-32
        else HighByte:=HighByte+32;
        AD_Wandler_Wert:=round((HighByte*256+LowByte)/2.457);
        if AD_Wandler_Wert>6668 then AD_Wandler_ok:=False;
      end;
    end
  else ShowMessage('Fehler');
  CloseDriver;
end;
end;
end.

```

Quelltext 4: Programmierbeispiel zur Kommunikation mit dem AD-Wandler unter Verwendung der Komponente TVicHW32; Datenaufnahme mit Funktionsüberprüfung.



